ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*
14	21 снизу	этим	этим различием
21	2 сверху	d_4^{26}	d_4^{20}
64	Табл. 26, графа 2 справа, 2 сверху	+23	+20
186	30 снизу	Насыщенные	Ненасыщенные
186	29 снизу	ненасыщенные	насыщенные
253	1 снизу	вращающихся	У вращающихся
263	Подпись под рис. 169	*с*—привязанной	*д*—с привязанной

А. Я. Берлин

А. Я. БЕРЛИН

ТЕХНИКА
ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

15-5-3

Книга предназначается в качестве практического руководства для начинающих иаучных работников, аспираитов, студентов старших курсов и работников производствеиных лабораторий.

В ней изложены основные приемы работы и описаны различные приборы, применяемые в лабораториях оргаиической химии. В каждой главе приведены краткие теоретические сведения о рассматриваемых процессах.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва 12, Новая площадь, д. 10, Госхимиздат

Редактор *В. К. Шталь* Технические редакторы *О. В. Залышкина* и *М. С. Лурье*

Подписано к печати 18/VII 1952 г. Т 04562
Бумага $60\times92^1/_{16}$=9 бумажных—18 печатных листа
Учет.-издат. л. 18,1 Тираж 10 000 экз. Цена 10 р. 60 к. Заказ № 441

Тип. Госхимиздата, Москва, 88. Угрешская

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В лабораториях органической химии роль техники исследования исключительно велика. Успешность работы в области органической химии, как и в любой другой области науки, зависит не только от научной квалификации работника, но в весьма значительной степени и от технической оснащенности лаборатории и, главное, от правильного выбора того или иного практического приема и умелого его использования. Критическая оценка возможных способов выполнения той или иной операции помогает выбрать наиболее эффективный для данного случая прием или прибор и тем самым сэкономить время и труд, соблюдая одновременно условия безопасности экспериментатора.

К сожалению, технике лабораторной работы до сих пор посвящено сравнительно небольшое число специальных руководств, причем во многих из них имеются существенные недостатки. Как правило, эти руководства рассчитаны либо на лаборантов, либо на опытных исследователей, а не на начинающих научных работников, которые особенно нуждаются в таких книгах.

В настоящей книге сделана попытка кратко изложить как наиболее рациональные общепринятые приемы и способы работы, так и современные достижения техники лабораторной работы.

Приемы работы и приборы, описываемые в книге, конечно, далеко не всегда смогут удовлетворить потребности работников разнообразных лабораторий. В литературе имеется много практических указаний и описаний приборов самых разнообразных конструкций и специального назначения. Естественно, что охватить весь этот огромный материал не только практически невозможно, но и нецелесообразно, так как в результате изложение было бы загромождено множеством ненужных деталей и вариантов. Однако автор надеется, что использование принципов работы, описанных в книге, поможет исследователям в решении практических задач, стоящих перед ними.

В книге не приведены элементарные сведения по технике лабораторной работы и описания многих простейших общеизвестных приборов. Автор не останавливается также на описании аппаратуры и практических приемов аналитической работы, так как этот большой и специфический раздел техники лабораторной работы подробно освещается в других руководствах.

Настоящая книга является практическим пособием для лабораторной работы и почти не содержит ссылок на оригинальные статьи. Более подробные сведения по интересующему читателя вопросу можно найти в специальных руководствах, перечень которых приведен после каждой главы.

Автор просит читателей сообщать свои замечания и дополнения и будет благодарен за указания на допущенные погрешности.

А. Я. Берлин

ГЛАВА I

РАСТВОРЕНИЕ

Под растворением в узком, общепринятом значении этого слова обычно понимают физико-химический процесс взаимодействия какого-либо вещества—газа, жидкости или твердого тела—с жидкостью, называемой растворителем, в результате чего образуется раствор—прозрачная гомогенная жидкость. Важнейшим условием этого процесса должно быть отсутствие глубокого химического взаимодействия между растворяемым веществом и растворителем и, следовательно, возможность после удаления растворителя получать исходное вещество неизмененным. В противном случае нельзя говорить об истинном растворении; так, например, при взаимодействии металлического натрия с избытком спирта, нерастворимых в воде органических кислот с водными растворами щелочей и т. п. наблюдаются более сложные явления. В этих случаях одновременно происходит химическая реакция, в результате которой образуется уже другое вещество, растворимое в данных условиях в жидкости.

Промежуточного типа явление происходит, например, при растворении в воде многих безводных солей, обладающих свойством образовывать кристаллогидраты; при испарении таких растворов в осадок выпадает уже не безводная соль, а гидратированное соединение, и лишь после полного обезвоживания, с удалением кристаллизационной воды, можно получить исходную безводную соль.

Сравнение теплот растворения в воде некоторых неорганических соединений и их гидратов (табл. 1) ясно показывает, что процесс растворения отдельных веществ протекает по-разному.

Процесс растворения всегда связан с поглощением тепла, т. е. с затратой энергии, что является следствием распределения молекул вещества в большем объеме*. Этим объясняется охлаждение раствора, часто наблюдаемое при быстром растворении относительно большого количества вещества. Наличие при растворении положительного теплового эффекта (см. табл. 1) указывает, что теплота гидратации безводного соединения в данном случае больше, чем теплота растворения соответствующего гидрата.

* Естественно, что сказанное относится лишь к растворению твердых и жидких веществ. При растворении газов, сопровождающемся уменьшением объема, в котором распределяются молекулы вещества, происходит обратное явление—выделение тепла.

Таблица 1

Теплоты растворения неорганических веществ и их гидратов в воде

Вещество	Теплота растворения в *ккал*	Вещество	Теплота растворения в *ккал*
$Ba(OH)_2$	+11,40	$MgSO_4$	+20,30
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	—14,50	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	—3,87
$CaCl_2$	+17,99	Na_2CO_3	+5,64
$CaCl_2 \cdot H_2O$	+11,71	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	+2,25
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	— 4,56	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	—16,15

На скорость растворения большое влияние оказывает степень измельчения растворяемого вещества. Чем лучше измельчение, тем больше поверхность контакта между жидкой и твердой фазами и, следовательно, тем быстрее происходит растворение. Недостаточная равномерность измельчения приводит к значительному замедлению процесса растворения. К концу растворения в осадке остаются наиболее крупные частицы, которые медленно переходят в раствор не только потому, что бо́льшая часть вещества к этому времени уже находится в растворе, но и вследствие малой величины поверхности на единицу веса.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

При растворении в лабораторной практике преследуют самые разнообразные цели. Химическая реакция, как правило, легче всего протекает в том случае, если реагирующие вещества находятся в гомогенной смеси, т. е. в условиях, обеспечивающих наибольшую поверхность соприкосновения их друг с другом. Если реагирующие вещества взаимно не растворяются, то целесообразно применять инертный в данных условиях растворитель, растворяющий исходные вещества, но, по возможности, не растворяющий продукт (или продукты) реакции.

Следует всегда помнить, что некоторые растворители, химически не реагирующие с растворенным веществом, все же способны образовывать с ним малостойкие продукты присоединения (сольваты), что может оказать влияние и на течение самой реакции. Отчасти с этим связано то обстоятельство, что удачный выбор того или иного инертного растворителя часто имеет большое значение для достижения наиболее благоприятных результатов.

Изменяя количество применяемого растворителя, можно также регулировать скорость реакции, так как с увеличением разбавления уменьшается число возможных соударений реагирующих молекул в единице объема за единицу времени. Если при проведении реакции превышение некоторой допустимой температуры оказывает вредное влияние, то применение подходящего растворителя с соответствующей температурой кипения позволяет легко обойти это затруднение.

В лабораторной практике широко распространено применение растворителей с целью отделения веществ друг от друга и очистки продуктов реакции путем перекристаллизации. Для этого также необходимо знать свойства растворителей и растворимость в них различных веществ при разной температуре.

Применение растворов в ряде случаев, особенно при работе с малыми количествами, позволяет объемным путем проще, удобнее и быстрее, чем взвешиванием, отмерять нужное количество вещества.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ. ПРАВИЛА РАСТВОРИМОСТИ

При выборе растворителя для той или иной цели приходится пользоваться преимущественно эмпирическими правилами, так как о законах растворимости пока известно сравнительно немного. Чаще всего руководствуются старинным правилом: «подобное растворяется в подобном».

Практически это означает, что для растворения какого-либо вещества наиболее пригодными являются те растворители, которые обладают близкими или аналогичными химическими свойствами. Так, например, углеводороды обычно хорошо растворяются в углеводородах, гидроксилсодержащие соединения растворимы в спиртах, карбонильные соединения—в ацетоне и т. д.

Однако это правило не всегда действительно, особенно в применении к сложным органическим соединениям; в этих случаях на растворимость вещества оказывает влияние ряд факторов: наличие различных конкурирующих в этом отношении друг с другом функциональных групп, их число, величина молекулярного веса, размер и форма молекулы и т. д.

В качестве наиболее простого примера можно привести изменение растворимости в воде одноатомных алифатических спиртов в зависимости от расположения их в гомологическом ряду. Низшие члены этого ряда (до пропилового спирта включительно), у которых влияние гидроксильной группы на поведение всей, относительно небольшой, молекулы значительно, смешиваются с водой во всех отношениях; следующие гомологи ограниченно растворимы, причем с увеличением молекулярного веса растворимость их уменьшается, а растворимость высших спиртов, подавляющую массу молекулы которых составляет углеводородный остаток, практически падает до нуля.

Аналогичная закономерность наблюдается и в случае некоторых солей карбоновых кислот. Известно, что соли висмута, марганца, свинца, меди и некоторых других тяжелых металлов многих высших алифатических и алициклических кислот раствори-

мы в таких гидрофобных растворителях, как эфир, бензол, растительные масла, тогда как соответствующие соли низших алифатических кислот, приближающиеся по своим свойствам к неорганическим соединениям ионного характера, в таких растворителях нерастворимы.

С современной точки зрения приведенное выше эмпирическое правило выбора растворителя может быть изложено следующим образом: в растворителе, состоящем из неполярных или малополярных молекул, хорошо растворяются неполярные или малополярные вещества, хуже растворимы вещества с заметной полярностью и нерастворимы вещества ионного типа; для полярных растворителей наблюдается обратная зависимость.

Полярность растворителя может быть в значительной степени охарактеризована величиной его диэлектрической постоянной. Следует отметить, что диэлектрическая постоянная заметно уменьшается с повышением температуры.

Как видно из табл. 2, различные растворители резко отличаются друг от друга по величине своей диэлектрической постоянной, и использование этой величины может иметь большое значение при выборе наиболее подходящего растворителя.

Таблица 2

Температуры кипения, удельные веса и диэлектрические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Темп. кип. в °C	Уд. вес d_4^{20}	Диэлектрическая постоянная при 15—20°
Формамид	211	1,134	84
Вода	100	0,998	81
Муравьиная кислота	101	1,221	58
Глицерин	290	1,260	56
Гликоль	197	1,115	41
Ацетонитрил	82	0,783	39
Нитробензол	211	1,203	36
Метиловый спирт	65	0,793	31
Этиловый спирт	78	0,789	26
Изопропиловый спирт	82	0,789	26
Бензонитрил	191	1,005	26
н-Пропиловый спирт	97	0,804	22
Аммиак жидкий	—33	0,683 (d_4^{34})	22 (—34°)
Ацетон	57	0,792	21
Уксусный ангидрид	140	1,082	20

Продолжение табл. 2

Растворитель	Темп. кип. в °C	Уд. вес d_4^{20}	Диэлектрическая постоянная при 15—20°
н-Бутиловый спирт	118	0,810	19
Метилэтилкетон	80	0,805	18
Ацетофенон	202	1,026	18
Сернистый ангидрид жидкий	—10	1,458 (d_4^{10})	15,5 (—10°)
Бензиловый спирт	205	1,042	13
Пиридин	115	0,982	12
Хлорбензол	132	1,107	11
Дихлорэтан	84	1,252	10,4
Бромистый этил	38	1,430	9,5
Хинолин	238	1,095	9,0
Иодистый этил	72	1,933	7,4
Анилин	184	1,022	7,3
Иодистый метил	42	2,279	7,1
Уксусная кислота	118	1,049	7,1
Этилацетат	77	0,901	6,1
Бромбензол	156	1,490	5,2
Хлороформ	61	1,486	5,2
Амилацетат	148	0,877	4,8
Бромоформ	149	2,890	4,5
Этиловый эфир	35	0,713	4,3
Пропионовая кислота	141	0,992	3,2
Сероуглерод	46	1,263	2,63
м-Ксилол	139	0,864	2,38
Толуол	111	0,866	2,37
Бензол	80	0,879	2,29
Четыреххлористый углерод	77	1,594	2,24
Гексан	69	0,660	1,87
Петролейный эфир	40—60	0,60—0,63	1,80

Однако, как уже указывалось выше, мы не имеем достаточно строгих закономерностей, характеризующих растворимость различных веществ, особенно веществ органических. Поэтому во многих случаях следует пользоваться и чисто эмпирическими прави-

лами. Так, например, по некоторым наблюдениям, чем больше атомов кислорода в молекуле, тем легче вещество растворимо в воде или спирте. Во многих случаях это положение оправдывается несмотря на кажущееся противоречие его с приведенным выше правилом.

Действительно, хлорбензол, диэлектрическая постоянная которого равна 11, практически нерастворим в воде, тогда как эфир, имеющий диэлектрическую постоянную 4,3, растворим в воде при 20° в количестве 6,6%, а пентаэтиленгликоль $HOCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_2CH_2OH$, имеющий при молекулярном весе 238 всего две гидроксильных группы и 6 атомов кислорода, смешивается с водой во всех отношениях. Это явление, повидимому, связано со способностью эфирного атома кислорода образовывать с молекулами воды нестойкие комплексы типа оксониевых соединений.

Также известны некоторые закономерности, относящиеся к растворимости изомерных соединений. Так, изомер с более низкой температурой плавления обычно обладает лучшей растворимостью. Интересно, что это соотношение, наблюдаемое в случае изомерных кислот, в некоторой мере действительно и для их солей.

В ароматическом ряду и среди производных пиридина, как правило, хуже растворяются симметрично построенные изомерные соединения; так, например, пара-дизамещенные производные бензола растворимы хуже других изомеров.

Соотношение растворимостей двух изомерных соединений является постоянной величиной и не зависит от природы растворителя, если только между растворителем и растворенным веществом нет никакого иного взаимодействия, кроме процесса растворения.

Большую роль при выборе растворителя играет его температура кипения. Температура кипения растворителя определяет верхний предел температурного режима реакции, легкость отделения растворителя от других компонентов реакционной смеси, целесообразность применения этого растворителя для перекристаллизации вещества с достаточно высокой температурой плавления, возможность отгонки или испарения растворителя без разложения растворенного вещества и т. д.

Температура замерзания растворителя также должна приниматься во внимание, особенно в тех случаях, когда реакцию проводят при низкой температуре.

Если необходимо удалить растворитель без повышения температуры, например путем испарения в токе воздуха, то, кроме температуры кипения растворителя, имеет значение и его летучесть, т. е. скорость испарения. Как температура кипения, так и летучесть определяются не только величиной молекулярного веса растворителя, но и другими факторами, в первую очередь

его полярностью. Молекулы полярных растворителей в значительной степени ассоциированы, что является причиной относительно малого давления пара и, следовательно, высокой температуры кипения и малой летучести.

Однако летучесть зависит не только от давления пара, но и от величины скрытой теплоты испарения, теплоемкости, теплопроводности и других свойств жидкости. Поэтому при сравнении температур кипения и летучести разных растворителей оказывается, что эти величины изменяются в ряде случаев независимо друг от друга. Так, например, спирт (темп. кип. 78°) и вода (темп. кип. 100°) улетучиваются при комнатной температуре медленнее, чем толуол (темп. кип. 110°); температуры кипения монометилового эфира этиленгликоля («метилцеллосольва») и бутилацетата очень близки друг к другу (около 125°), но летучесть последнего примерно в 3 раза больше.

В табл. 3 приведены температуры кипения некоторых растворителей и величины, характеризующие их относительную летучесть. Последняя устанавливалась путем определения длительности испарения 0,5 *мл* жидкости, нанесенной на фильтровальную бумагу, причем летучесть эфира была принята за сто.

Таблица 3

Температуры кипения и относительная летучесть органических растворителей

Растворитель	Темп. кип. в °C	Относительная летучесть	Растворитель	Темп. кип. в °C	Относительная летучесть
Этиловый эфир	35	100,0	Бензол	80	33,3
Сероуглерод	46	55,5	Метилэтилкетон	80	15,9
Ацетон	57	47,6	Изопропилов. спирт	82	4,8
Метилацетат	57	45,5	*н*-Пропиловый спирт	97	9,0
Хлороформ	61	40,0	Диоксан	101	13,7
Метиловый спирт	65	15,9	Толуол	111	16,4
Четыреххлористый углерод	77	33,3	*н*-Бутиловый спирт	118	3,0
			Хлорбензол	132	8,0
Этилацетат	77	34,5	*м*-Ксилол	139	7,4
Этиловый спирт (96%)	78	12,0	Тетралин	206	0,5

В экспериментальной работе часто встречается необходимость быстрого сопоставления объема и веса взятого растворителя. Для этого, принимая во внимание изменение удельного веса жидкости с температурой, целесообразно воспользоваться табл. 4, в которой приведены удельные веса наиболее распространенных растворителей в пределах от 10 до 24°.

Таблица 4

Удельные веса некоторых органических растворителей

Растворитель	Уд. вес d_{15}^{t} при температуре t							
	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°
Этиловый эфир	0,724	0,722	0,720	0,718	0,715	0,713	0,711	0,709
Этиловый спирт	0,799	0,797	0,796	0,794	0,792	0,791	0,789	0,788
Ацетон	0,803	0,801	0,799	0,796	0,794	0,792	0,789	0,787
Метиловый спирт	0,804	0,802	0,800	0,799	0,797	0,795	0,794	0,792
Бензол	0,887	0,885	0,884	0,882	0,881	0,879	0,878	0,876
Этилацетат	0,910	0,907	0,905	0,903	0,900	0,898	0,895	0,893
Уксусная кислота	1,069	1,067	1,065	1,062	1,060	1,058	1,056	1,054
Сероуглерод	1,277	1,275	1,272	1,269	1,267	1,265	0,262	1,259
Хлороформ	1,496	1,492	1,488	1,484	1,480	1,476	1,472	1,468

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ. СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Наличие загрязнений или примесей обычно оказывает очень большое влияние на растворимость исследуемого вещества, чаще всего увеличивая растворимость. Как правило, совершенно чистые вещества растворяются хуже и кристаллизуются лучше, чем вещества, содержащие примеси. В некоторых случаях этим пользуются для того, чтобы перевести в раствор трудно растворимые вещества. Так, многие плохо растворимые в воде фенолы очень легко растворяются в присутствии полифенолов, например резорцина.

Очень важно, чтобы применяемые растворители были достаточно чистыми, а во многих случаях и совершенно чистыми. Присутствие примесей, часто неизвестной химической природы, может оказать вредное влияние на течение реакции или же исказить результаты определения растворимости того или иного вещества.

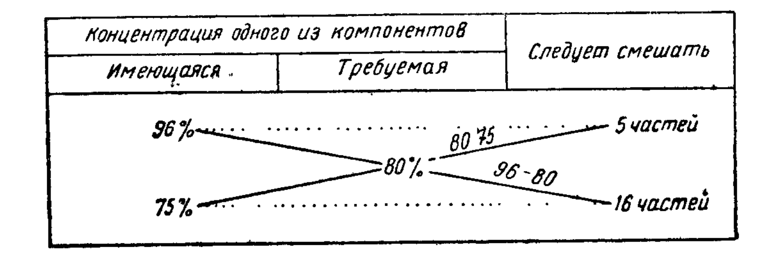
Иногда приходится применять специально приготовленные смеси растворителей. Так, если необходимо провести реакцию в гомогенной среде и применение одного растворителя не может удовлетворить этому требованию, то следует воспользоваться смесью растворителей. Соотношение компонентов этой смеси и общее ее количество должны быть такими, чтобы реагирующие вещества, если не полностью, то хотя бы в значительной степени, находились в растворенном состоянии.

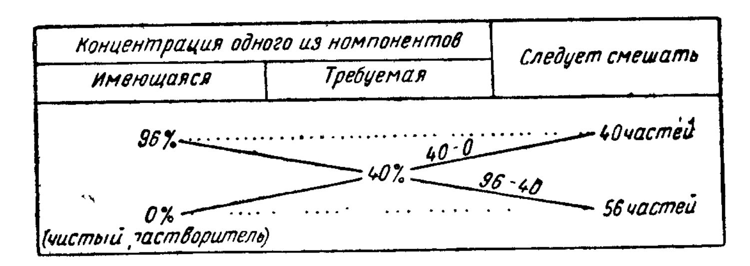
Со смесями растворителей часто приходится иметь дело и при перекристаллизации (см. гл. III); нередко бывает, что вещество,

которое следует перекристаллизовать, слишком хорошо растворимо в одном и слишком плохо— в другом растворителе. Применение смеси таких растворителей в правильно подобранном соотношении позволяет обойти это затруднение. Так, например, для уменьшения растворяющей способности спирта, ацетона, уксусной кислоты, пиридина применяют воду, а для увеличения растворяющей способности петролейного эфира или бензина рекомендуется добавлять абсолютный спирт, бензол, эфир или хлороформ.

Вообще степень растворимости вещества в смеси растворителей является средней между ее значениями для каждого растворителя в отдельности. Следует помнить, что и это правило, как и многие другие, относящиеся к вопросам растворимости, имеет исключения.

Для изменения соотношения компонентов смеси растворителей, а также для приготовления раствора нужной концентрации, исходя из двух растворов или из одного раствора и чистого растворителя, целесообразно пользоваться простым правилом смешения, которое наглядно показано на следующих схемах:





В зависимости от того, выражают ли концентрацию в объемных или весовых процентах, жидкости измеряют соответственно в миллилитрах или в граммах.

Такими же схемами можно пользоваться и для получения растворов нужного удельного веса, если только растворитель не

образует стойких сольватов с растворенным веществом, так как в этом случае нарушается пропорциональность между изменением концентрации и изменением удельного веса.

При приготовлении смесей некоторых растворителей с водой для подбора требуемой концентрации удобно пользоваться соответствующими таблицами удельных весов. В табл. 5 приведены удельные веса таких смесей для концентраций от 10 до 100% с интервалами в 10%. Промежуточные значения удельных весов могут быть вычислены с достаточной точностью путем интерполирования.

Таблица 5

Удельные веса смесей некоторых растворителей с водой

Содержание растворителя в %	Метиловый спирт d_4^{15}	Этиловый спирт d_4^{15}	Ацетон d_4^{20}	Муравьиная кислота d_4^{20}	Уксусная кислота d_4^{20}	Глицерин d_4^{15}
10	0,9826	0,9831	0,983	1,0247	1,0126	1,0234
20	0,9681	0,9708	0,970	1,0490	1,0261	1,0486
30	0,9535	0,9569	0,954	1,0730	1,0383	1,0744
40	0,9370	0,9389	0,937	1,0968	1,0488	1,1013
50	0,9185	0,9178	0,916	1,1208	1,0575	1,1285
60	0,8980	0,8953	0,893	1,1427	1,0642	1,1564
70	0,8749	0,8719	0,869	1,1656	1,0686	1,1842
80	0,8503	0,8478	0,843	1,1861	1,0699	1,2114
90	0,8240	0,8223	0,816	1,2045	1,0660	1,2382
100	0,7960	0,7936	0,786	1,2213	1,0497	1,2641

РАСТВОРИМОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Одной из наиболее обычных целей применения растворителей в органической лаборатории является отделение органических веществ от неорганических. Как правило, неорганические вещества плохо или даже почти совсем нерастворимы в органических растворителях, но это относится главным образом к растворителям, обладающим малой полярностью. Многие неорганические соединения довольно хорошо растворяются в низших, особенно в многоатомных спиртах, ацетоне, пиридине. Глицерин и этиленгликоль очень хорошо растворяют неорганические соединения, но редко применяются вследствие их высокой температуры кипения. Хорошим растворителем неорганических соединений является метиловый спирт (табл. 6). В ряду таких растворителей он может быть помещен между водой и этиловым спиртом.

Таблица 6

Растворимость неорганических солей в метиловом спирте

Соль	Растворимость в %	Температура в °C	Соль	Растворимость в %	Температура в °C
$AgNO_3$	3,6	19	KJ	13,8	25
$BaCl_2$	2,1	15,5	KCN	4,7	19,5
$BaBr_2$	31,4	15	$MgSO_4$	1,2	18
$CuCl_2$	40,4	15,5	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	28,1	17
$CuSO_4$	1,0	18	NH_4Cl	3,2	19,5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	13,5	18	NH_4Br	11,1	19,5
$HgCl_2$	40,1	25	NaCl	1,4	19,5
$HgBr_2$	41,0	25	NaBr	14,4	20
$Hg(CN)_2$	30,6	19,5	NaJ	43,7	22,5
KCl	0,5	17,2	$ZnSO_4$	0,6	18
KBr	2,1	25	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	5,6	18

Растворимость некоторых неорганических соединений в таких растворителях, как спирты, ацетон и др., часто используют для проведения многих реакций в отсутствие воды. Общепринято, например, применение спиртовых растворов едких щелочей; для окисления в безводной среде часто применяют раствор хромового ангидрида в ледяной уксусной кислоте или раствор марганцовокислого калия в ацетоне (2,6% при 13°). Атом хлора в хлористых алкилах гладко замещается атомом иода при действии раствора иодистого натрия в спирте или ацетоне (табл. 7). Для получения органических комплексных соединений с хлорной ртутью можно пользоваться раствором ее в эфире (6,45% при 20°), в котором она растворима примерно так же, как и в воде (6,8% при 25°), или же растворами в спирте или ацетоне (табл. 7).

Как видно из табл. 6 и 7, хлористые соли металлов хуже растворимы, чем бромистые и иодистые. Соли натрия лучше растворимы, чем соли калия, но растворимость едкого кали больше, чем растворимость едкого натра. Таким образом, соотношение растворимостей этих неорганических соединений в метиловом и в этиловом спиртах остается примерно таким же, как и в воде.

Безводные азотнокислые и сернокислые соли плохо растворимы в спирте, а углекислые соли почти нерастворимы.

Таблица 7

Растворимость некоторых веорганических соединений в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне

Соединение	Метиловый спирт		Этиловый спирт		Ацетон	
	растворимость в %	температура в °C	растворимость в %	температура в °C	растворимость в %	температура в °C
NaOH . .	23,6	28	14,7	28	—	—
KOH . .	35,5	28	27,9	28	—	—
NaBr . .	14,4	20	2,3	20	0,008	25
KBr. . .	2,1	25	0,14	25	0,023	25
NaJ . . .	43,8	25	30,2	25	28,6	25
KJ . . .	13,8	25	1,8	25	1,1	18
$HgCl_2$.	40,1	25	33,1	25	55,2	25
$FeCl_3$ . .	58,8	15	58,5	15	38,6	18

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ

В ряде случаев при проведении опыта необходимо считаться с возможной растворимостью газов. Таковы реакции, протекающие в жидкой фазе, с введением или образованием газообразных веществ (при необходимости точного измерения количества газа), а также реакции, которые желательно осуществлять при полном отсутствии кислорода, углекислого газа и т. п.

Растворимость газов в жидкостях, как правило, уменьшается с повышением температуры или с понижением давления. Поэтому для удаления растворенного газа жидкость обычно нагревают или подвергают действию вакуума или же используют оба приема одновременно.

Что касается газов, содержащихся в обычных условиях в воздухе, то углекислый газ растворяется в воде приблизительно в 60 раз больше, чем азот, и приблизительно в 30 раз больше, чем кислород. Примерно такой же растворимостью в воде, как и углекислый газ, обладает ацетилен; растворимость сероводорода в воде в 3 раза больше, чем растворимость углекислого газа (табл. 8).

Таблица 8

Растворимость газов в воде (объем газа при 760 *мм* в 1 объеме воды)

Газ	Растворимость при температуре			Газ	Растворимость при температуре		
	0°	10°	20°		0°	10°	20°
Водород	0,0215	0,0196	0,0182	Этилен	0,225	0,160	0,119
Азот	0,0235	0,0186	0,0154	Углекислый газ .	1,713	1,194	0,878
Окись углерода .	0,0354	0,0282	0,0232	Ацетилен . . .	1,73	1,31	1,03
Кислород . . .	0,0489	0,0380	0,0310	Хлор	4,61	3,09	2,26
Метан	0,0556	0,0418	0,0331	Сероводород . .	4,67	3,40	2,58

В большинстве случаев газы значительно лучше растворяются в менее полярных, т. е. органических, растворителях, чем в воде. Так, например, растворимость углекислого газа в 99%-ном этиловом спирте примерно в 3 раза больше, чем в воде. Приводимые ниже данные об относительной растворимости газов в бензоле (растворимость в воде равна 1) показывают, во сколько раз растворимость газов в этом растворителе больше, чем в воде.

Газ	SO_2	He	CO_2	H_2	N_2	CO	O_2
Относительная растворимость в бензоле . .	2	10	13	17	33	34	48

Аммиак, хлористый водород и некоторые другие газы как исключение растворимы в воде лучше, чем в малополярных органических растворителях. Это объясняется тем, что названные газы образуют с водой более или менее стойкие легко растворимые в воде гидраты. Несомненно, что малая относительная растворимость SO_2 и даже CO_2 в бензоле обусловлена той же причиной, а именно, частичным образованием в воде H_2SO_3 и H_2CO_3.

В табл. 9 приведены данные, характеризующие растворимость аммиака и хлористого водорода в полярных и малополярных органических растворителях.

Таблица 9

Растворимость аммиака и хлористого водорода в органических растворителях

Газ	Растворимость в % при 20° в				
	метиловом спирте	этиловом спирте	этиловом эфире	бензоле	четыреххлористом углероде
NH_3 . . .	19,2	10,7	1,0	1,0	—
HCl . . .	47,0	41,0	24,9	1,7	0,6

СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ УПОТРЕБЛЯЕМЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Вода. В качестве растворителя довольно часто применяют воду. В воде хорошо растворимы соли органических кислот и оснований, но при этом, однако, следут иметь в виду возможность гидролиза, в результате которого при достаточном разбавлении может выделяться в осадок свободная кислота или свободное основание. Аминокислоты, которые в большинстве случаев можно рассматривать как внутренние соли, также растворимы в воде. С водой смешиваются во всех отношениях низшие спирты, кетоны, карбоновые кислоты, жирные амины. Очень легко растворяются в воде многоатомные спирты и фенолы, многие оксикислоты и т. п. Воду применяют для разбавления таких растворителей, как спирт, ацетон, ледяная уксусная кислота, пиридин, с целью уменьшения их растворяющей способности. Кроме того, водой пользуются для

удаления водорастворимых примесей путем промывания твердого вещества или же раствора в несмешивающемся с водой растворителе.

Воду нельзя считать инертным растворителем, так как она легко реагирует с веществами, взаимодействующими с гидроксилсодержащими соединениями, и, кроме того, вызывает гидролитическое расщепление многих нестойких веществ.

Спирты. Метиловый и этиловый спирты являются наиболее употребительными растворителями и могут применяться для растворения самых разнообразных органических веществ, кроме тех, которые реагируют с соединениями, содержащими гидроксильную группу (ангидриды и галоидангидриды кислот, многие металлоорганические соединения и т. п.).

Следует отметить, что в присутствии некоторых каталитически действующих агентов сложные эфиры могут подвергаться переэтерификации (алкоголизу) с образованием сложных эфиров того спирта, который применялся в качестве растворителя. Свободные кислоты в этих условиях также могут превращаться, частично или полностью, в соответствующие сложные эфиры.

Метиловый спирт, получаемый из так называемого древесного спирта, почти всегда неприятно пахнет и содержит довольно много примесей, в частности низшие альдегиды и кетоны. Такой метиловый спирт очищают обработкой щелочью, известью, иодом в щелочной среде, перегонкой и т. п.

Для удаления карбонильных соединений можно рекомендовать следующий способ. К 500 *мл* метилового спирта прибавляют 25 *мл* фурфурола и 60 *мл* 10%-ного водного раствора едкого натра. Смесь кипятят в течение нескольких часов с обратным холодильником, причем образуются смолистые продукты конденсации. Дальнейшая очистка осуществляется ректификацией.

Удобный способ удаления примеси ацетона заключается в нагревании метилового спирта с подкисленным раствором сернокислой окиси ртути, которая образует прочное нерастворимое комплексное соединение с ацетоном.

Совершенно чистый метиловый спирт можно получать омылением метиловых эфиров щавелевой или муравьиной кислоты.

Синтетический метиловый спирт обычно достаточно чист и обладает приятным запахом.

Этиловый спирт-ректификат содержит 4—5% воды. В последнее время в качестве заменителя этилового спирта применяют весьма доступный *изопропиловый спирт*, который по температуре кипения (82,4°) и растворяющей способности довольно близок к этиловому спирту. Надо, однако, помнить, что изопропиловый спирт образует с водой азеотропную смесь (12,1% воды), кипящую при почти той же температуре (80,4°), что и безводный изопропиловый спирт. Различать водный и безводный изопропиловый спирт

проще всего по удельному весу (удельный вес безводного спирта $d_4^{20}=0,789$, удельный вес водного $d_4^{20}=0,821$).

Другие спирты в качестве растворителей применяются значительно реже, преимущественно в особых случаях, например *бутиловый* или *амиловый спирты*—при восстановлении сложных эфиров металлическим натрием, а также для проведения реакций в спиртовой среде при повышенной температуре.

Абсолютирование спиртов описано в гл. II, стр. 46

Ацетон. Хорошим растворителем для большинства органических соединений и некоторых неорганических солей является ацетон. Однако применение ацетона в значительной степени ограничивается его реакционной способностью, обусловленной наличием карбонильной (кето-форма) и гидроксильной (енольная форма) групп. Кроме того, ацетон легко конденсируется в присутствии щелочных и кислотных катализаторов.

Содержащиеся в загрязненном ацетоне альдегиды можно удалять окислением их окисью серебра в щелочной среде. Для этого к 700 *мл* ацетона прибавляют раствор 3 *г* азотнокислого серебра в 30 *мл* воды и 8 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. После взбалтывания в течение 10 мин. ацетон фильтруют и перегоняют.

Для получения совершенно чистого ацетона его нагревают с небольшим количеством марганцовокислого калия, перегоняют и дополнительно очищают через бисульфитное соединение или через двойное соединение с иодистым натрием ($NaJ \cdot 3CH_3COCH_3$).

Другие кетоны редко применяются в качестве растворителей.

Этиловый эфир. Этот растворитель широко применяется в лабораторной практике, так как обладает хорошей растворяющей способностью, относительно высокой химической устойчивостью и низкой температурой кипения.

Для удаления из эфира следов спирта его промывают насыщенным раствором хлористого кальция и высушивают сначала прокаленным хлористым кальцием, а затем металлическим натрием.

При долгом стоянии и при доступе воздуха, особенно на свету, эфир медленно окисляется с образованием альдегидов, кислот и перекисных соединений. Перекиси, содержание которых в эфире может достигать нескольких сотых долей процента, представляют известную опасность, так как неоднократно наблюдалось, что к концу перегонки давно хранившегося эфира происходили взрывы. Наличие перекисных соединений может быть обнаружено по выделению иода при взбалтывании пробы эфира с водным раствором иодистого калия.

Для удаления перекисей эфир взбалтывают последовательно с растворами щелочи, марганцовокислого калия, сернистокислого натрия или с разбавленным, слегка подкисленным раствором сернокислой закиси железа, после чего промывают водой, высушивают и перегоняют. Для предохранения от образования пе-

рекисей (но не для разрушения уже образовавшихся) в эфир помещают несколько кусков медной проволоки или стружки.

Эфиры диэтиленгликоля. *Диоксан* также является прекрасным растворителем, но применяется довольно редко. По своим химическим свойствам он близок к эфиру, но растворяет многие неорганические соли, смешивается с водой и имеет более высокую температуру кипения (темп. кип. 101°, уд. вес $d_{20}^{20}=1{,}035$). Диоксан, так же как эфир, может образовывать при хранении перекисные соединения.

Из других простых эфиров этиленгликоля необходимо упомянуть монометиловый эфир $CH_3OCH_2CH_2OH$ («метилцеллосольв», темп. кип. 124°, уд. вес $d_{15}^{15}=0{,}975$) и моноэтиловый эфир $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ («целлосольв», темп. кип. 135°, уд. вес $d_{15}^{15}=0{,}936$). Эти растворители обладают очень высокой растворяющей способностью, особенно по отношению к высокомолекулярным кислородсодержащим органическим соединениям, например к эфирам целлюлозы, и смешиваются с водой во всех отношениях. Наибольшее применение они имеют в химии целлюлозы и ее производных.

Этилацетат. Часто применяется как растворитель. Он обычно содержит немного уксусной кислоты и этилового спирта; для удаления этих примесей, образующихся в результате медленно протекающего гидролиза этилацетата, растворитель перемешивают с небольшим количеством сухого двууглекислого натрия, фильтруют и взбалтывают с насыщенным раствором хлористого кальция или же перегоняют с небольшим количеством воды (2 *г* воды на 500 *г* эфира); спирт и вода отгоняются в первой фракции.

Хлорсодержащие растворители. Эта важная группа растворителей вследствие своей высокой растворяющей способности, доступности и в большинстве случаев отсутствия огнеопасности широко применяется не только в лабораториях, но и в производственных условиях. Хлорпроизводные алифатических углеводородов устойчивы к воздействию концентрированных кислот, но разлагаются при нагревании со щелочами. Хлорароматические углеводороды, наоборот, более устойчивы к щелочам, но нитруются и сульфируются при действии концентрированной азотной или серной кислот. В табл. 10 приведены наиболее часто применяющиеся хлорсодержащие растворители.

Четыреххлористый углерод нередко содержит небольшое количество сероуглерода. Для удаления этой примеси рекомендуется следующий способ: 1 *л* четыреххлористого углерода 2—3 раза перемешивают при 60° со 100 *мл* смеси концентрированного водного раствора едкого кали и спирта, затем промывают водой и перемешивают при 25° с небольшими количествами концентрированной

Таблица 10

Хлорсодержащие растворители

Растворитель	Темп. кип. в °С	Уд. вес d_4^{20}	Растворитель	Темп. кип. в °С	Уд. вес d_4^{20}
Хлористый метилен	42	1,336	Трихлорэтилен	88	1,465
Дихлорэтилен	55	1,280	Хлорбензол	132	1,107
Хлороформ	61	1,486	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	147	1,600
Четыреххлористый углерод	77	1,594	Дихлордиэтиловый эфир	178	1,211
1,2-Дихлорэтан	84	1,252	*о*-Дихлорбензол	180	1,305

серной кислоты до прекращения окрашивания последней, в заключение снова промывают водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют.

Следует помнить, что чистый *хлороформ* (хлороформ для наркоза) всегда содержит до 1% спирта, который служит стабилизатором и предохраняет его от разложения. Совершенно чистый хлороформ, отмытый от спирта водой, высушенный хлористым кальцием и перегнанный, заметно окисляется при доступе воздуха, особенно на свету, с образованием фосгена и хлористого водорода.

Из других хлорсодержащих растворителей наиболее доступны *дихлорэтан*, *хлорбензол*, а также *дихлордиэтиловый эфир*.

Сероуглерод. Применение этого растворителя во многих органических реакциях в значительной степени определяется его прекрасной растворяющей способностью, относительной химической устойчивостью и низкой температурой кипения (46°). Чистый сероуглерод представляет собой бесцветную жидкость с довольно приятным запахом, но обычно продажный сероуглерод пахнет отвратительно из-за содержащихся в нем примесей, главным образом сероокиси углерода и сероводорода. При стоянии сероуглерод желтеет.

Для очистки сероуглерод взбалтывают с металлической ртутью, затем с холодным насыщенным раствором сулемы и, наконец, с холодным насыщенным раствором марганцовокислого калия, после чего подвергают перегонке. Сероуглерод весьма токсичен и огнеопасен. Пары его воспламеняются на воздухе при соприкосновении с металлической или иной поверхностью, нагретой примерно до 150°.

Алифатические и ароматические углеводороды. Эти вещества также часто применяют в качестве растворителей. В лабораторной практике нередко пользуются следующими фракциями нефти, содержащими преимущественно алифатические углеводороды: *пет-*

ролейный эфир легкий, темп. кип. 35—60°, уд. вес 0,59—0,62 (15°); петролейный эфир тяжелый, темп. кип. 60—80°, уд. вес 0,64—0,66 (15°); фракция *бензина*, темп. кип. 80—120°, уд. вес 0,67—0,72 (15°); фракция бензина, темп. кип. 120—150°, уд. вес 0,72—0,75 (15°).

В случае необходимости можно пользоваться более узкими фракциями. Главными примесями в нефтяных погонах являются непредельные углеводороды, от которых освобождаются взбалтыванием с концентрированной серной кислотой. Нужно иметь в виду, что при работе с этими растворителями могут улетучиваться низкокипящие фракции, вследствие чего будет изменяться растворяющая способность. Алифатические углеводороды являются довольно плохими растворителями и для повышения растворяющей способности к ним нередко добавляют бензол, эфир, хлороформ и т. п.

Из алициклических углеводородов в качестве растворителя чаще всего применяют *циклогексан* (темп. кип. 81°, уд. вес d_4^{20}=0,778), который по своим свойствам довольно близок к алифатическим углеводородам.

Бензол является одним из наиболее часто применяющихся в лабораторной практике растворителей ароматического ряда. Обычно бензол содержит до 0,5% тиофена (темп. кип. 84°), который не удается отделить перегонкой. Для удаления тиофена 1 *л* бензола многократно взбалтывают при комнатной температуре каждый раз с 80 *мл* концентрированной серной кислоты до тех пор, пока серная кислота окажется почти не окрашенной.

Реактивом на тиофен является 1%-ный раствор изатина в концентрированной серной кислоте. Наличие тиофена при взбалтывании 3 *мл* бензола с 1 *мл* этого реактива обнаруживают по появлению сине-зеленого окрашивания (индофениновая реакция).

Чистый бензол замерзает при +5,4°. При перегонке бензола в зимнее время, когда вода, пропускаемая через муфту холодильника, часто имеет температуру ниже +5°, легко может произойти закупорка трубки холодильника и опасное повышение давления в перегонной колбе.

Из числа других ароматических углеводородов в качестве растворителей применяют также *толуол*, реже—*ксилол* (смесь изомеров).

Следует, кроме того, отметить *нитробензол*, который растворяет безводный хлористый алюминий, а также может быть использован для растворения при нагревании или для перекристаллизации трудно растворимых органических веществ.

Карбоновые кислоты (жидкие)—*муравьиная*, *уксусная*, реже *пропионовая* (как безводные, так и в виде их смесей с водой) с успехом могут быть использованы для растворения органических кислот. Муравьиную кислоту не следует применять для растворения легко восстанавливающихся веществ, так как она довольно легко окисляется. Уксусная кислота весьма устойчива к окислению, ее очищают кипячением с марганцовокислым калием или с хромовым ангидридом.

Растворители с основными свойствами. К ним в первую очередь должен быть отнесен *пиридин*. В пиридине особенно часто проводят реакции с участием галоидангидридов или ангидридов кислот. Свойство пиридина смешиваться с водой позволяет легко выделять продукты реакции.

Хинолин применяется значительно реже, например для декарбоксилирования некоторых карбоновых кислот.

Сжиженные газы, главным образом жидкие *аммиак* и *сернистый ангидрид*, занимают особое место. Эти жидкости являются прекрасными растворителями для многих веществ как органических, так и неорганических и, кроме того, обладают значительной ионизирующей способностью. Многие органические соединения, которые в водном растворе не являются электролитами, в жидком аммиаке или в жидком сернистом ангидриде ионизированы. Поэтому в среде сжиженных газов можно осуществлять реакции, которые не удается провести в обычных условиях с другими растворителями. Жидкий аммиак хорошо растворяет щелочные и щелочноземельные металлы, что очень важно для проведения реакций с этими металлами в гомогенной среде.

При работе с сжиженными газами необходимо соблюдать осторожность, особенно в случае возможности быстрого повышения температуры вследствие экзотермической реакции. Все операции с жидким аммиаком или сернистым ангидридом необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу, так как эти вещества очень токсичны. Следует опасаться попадания сжиженных газов на кожу во избежание ожогов.

В отсутствие воды жидкие аммиак и сернистый ангидрид не действуют на металлы. Растворы в этих жидкостях можно фильтровать через бумагу. При применении аппаратуры со шлифами и кранами в качестве смазки рекомендуют пользоваться смесью метафосфорной и ортофосфорной кислот.

О работе с газами под давлением см. стр. 250.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ. Укр. 1935, стр. 21—37, 85.

К. Бернгауер, Введение в технику лабораторных работ по органической химии, ОНТИ, 1935, стр. 95, 103.

А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, т. I, ОНТИ, 1934, т. II, Оборонгиз, 1939.

К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит. 1950, стр. 148.

J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 507.

A. Seidell, Solubilities of inorganic, metalorganic and organic compounds, т. I, 1940; т. II, 1941.

MacArdle, The use of solvents in synthetic organic chemistry, 1926.

ГЛАВА II

ВЫСУШИВАНИЕ

Высушивание является одной из наиболее распространенных и важных операций в лабораторной практике. Многие реакции в органической химии проводятся при полном отсутствии влаги и требуют применения тщательно высушенных исходных веществ, абсолютированных растворителей и предохранения от попадания влаги воздуха в реакционную среду.

Вещества, изменяющиеся при нагревании в присутствии влаги, необходимо хорошо высушить перед перегонкой или перекристаллизацией из безводного растворителя. Само собой разумеется, что вещества, подвергаемые анализу, должны быть полностью высушены, а в ряде случаев также освобождены и от кристаллизационной воды или от других растворителей, образующих твердые сольваты*.

Высушивание может быть осуществлено либо применением физических способов, либо при помощи химических высушивающих средств. К физическим способам относятся пропускание сухого воздуха, нагревание или высушивание в вакууме, охлаждение (вымораживание), дробная перегонка, отгонка азеотропной смеси, адсорбция. Химические высушивающие средства можно разделить на:

а) вещества, образующие с водой гидраты, например серная кислота, хлористый кальций, сернокислые соли меди, кальция, натрия, магния, хлорнокислый магний и др.;

б) вещества, реагирующие с водой с образованием других химических соединений, например фосфорный ангидрид, окись кальция, металлические кальций, натрий, магний, карбид кальция и др.

Высушивание газов играет большую роль в лабораторной практике не только при получении сухих газообразных веществ или при проведении реакции в газовой фазе в безводных условиях, но в большом числе случаев и как прием для обезвоживания твердых, реже жидких веществ. Действительно, при высушивании путем просасывания сухого воздуха или инертного газа или же

* Под высушиванием в широком смысле слова следует понимать удаление не только воды, но и других растворителей, содержащихся в веществе, которое подвергают этой операции.

при высушивании веществ в эксикаторе осушителем по существу является газ.

Высушивание жидкостей, в том числе и неводных растворов, чаще всего осуществляют путем непосредственного контакта с тем или иным высушивающим средством. При этом следует иметь в виду, что применение слишком большого количества твердого осушителя часто приводит к потере вещества в результате адсорбции его на развитой поверхности.

При подборе наиболее эффективного в данных условиях высушивающего средства необходимо учитывать ряд факторов, в особенности таких, как мощность высушивающего средства, его эффективность при различных температурах, стойкость вещества, подвергаемого высушиванию, содержание в нем влаги, допустимая степень высушивания и т. д.

ФИЗИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ВЫСУШИВАНИЯ

Пропускание сухого воздуха или инертного газа. Эффективность высушивания путем пропускания сухого воздуха зависит главным образом от следующих факторов:

1) природа высушиваемого вещества (его гигроскопичность, консистенция и т. п.);

2) агрегатное состояние, степень измельчения, толщина слоя;

3) количество влаги, подлежащей удалению;

4) скорость диффузии влаги изнутри слоя к поверхности;

5) допустимая температура высушивания;

6) соотношение температуры и влажности поступающего и уходящего воздуха;

7) скорость движения воздуха.

Собственно говоря, первые пять факторов имеют более широкое значение; они проявляются также и при других способах высушивания, в частности при высушивании в эксикаторе, вакуум-эксикаторе, при нагревании и т. п. Характерным же для рассматриваемого способа является использование тока сухого воздуха.

Наиболее простым и довольно распространенным приемом такого высушивания является просасывание воздуха через вещество, находящееся на воронке для отсасывания. Таким образом, можно, отделив осадок от жидкой фазы, легко довести его до воздушно-сухого состояния, не перенося с воронки и избегая тем самым неизбежных потерь. Возможного загрязнения вещества пылью из воздуха нетрудно избежать, покрыв воронку куском фильтровальной бумаги или марли и часовым стеклом. Однако в случае очень гигроскопичных или легко окисляющихся веществ пропускание большого количества атмосферного воздуха может привести даже к увеличению степени влажности или, что еще хуже, к окислению вещества.

Большое значение имеет температура пропускаемого воздуха. Приводимые в табл. 11 величины давления водяного пара при различных температурах показывают, насколько может возрасти эффективность высушивания при повышении температуры.

Таблица 11

Давление водяного пара

Температура в °С	Давление пара в *мм* рт. ст.	Температура в °С	Давление пара в *мм* рт. ст.	Температура в °С	Давление пара в *мм* рт. ст.
0	4,58	35	42,17	70	233,7
5	6,54	40	55,32	75	289,1
10	9,21	45	71,88	80	355,1
15	12,79	50	92,51	85	433,6
20	17,53	55	118,04	90	525,8
25	23,76	60	149,38	95	633,9
30	31,82	65	187,54	100	760,0

При достаточной стойкости высушиваемого вещества к окислению пропускание сухого подогретого (или даже холодного) воздуха приводит, естественно, к более быстрому высушиванию. Однако при этом вещество, служащее для высушивания поступающего воздуха, быстро насыщается влагой, и высушивающая установка требует частого обновления. Чтобы избежать этого, а также ускорить процесс высушивания или же при нежелательности подвергать вещество нагреванию рекомендуется высушивание проводить в вакууме при одновременном пропускании воздуха. В этом случае количество поступающего в единицу времени воздуха будет значительно меньшим, и высушивание его будет намного облегчено.

Нагревание. Как видно из табл. 11, для удаления воды нет необходимости нагревать вещество до 100°. Даже при значительно более низкой температуре давление водяного пара достаточно велико, чтобы можно было достигнуть полного высушивания в относительно короткий срок. Это обстоятельство следует иметь в виду при высушивании веществ, не устойчивых к нагреванию Однако в ряде случаев, в частности при удалении кристаллизационной воды, нередко требуются более жесткие условия, а именно, нагревание до 105—120° (иногда еще выше) или же нагревание в вакууме.

Для высушивания при строго определенной температуре обычно пользуются терморегуляторами, при помощи которых можно поддерживать заданную температуру в узких пределах как при электрическом, так и при газовом обогреве. Принцип действия

многих терморегуляторов, имеющих широкое применение, основан на том, что какая-либо жидкость, например ртуть, толуол или др., расширяясь при нагревании, достигает при известной температуре определенного объема, превышение которого приводит в действие тот или иной механизм, временно прерывающий обогрев. Такого рода терморегуляторы изображены на рис. 1.

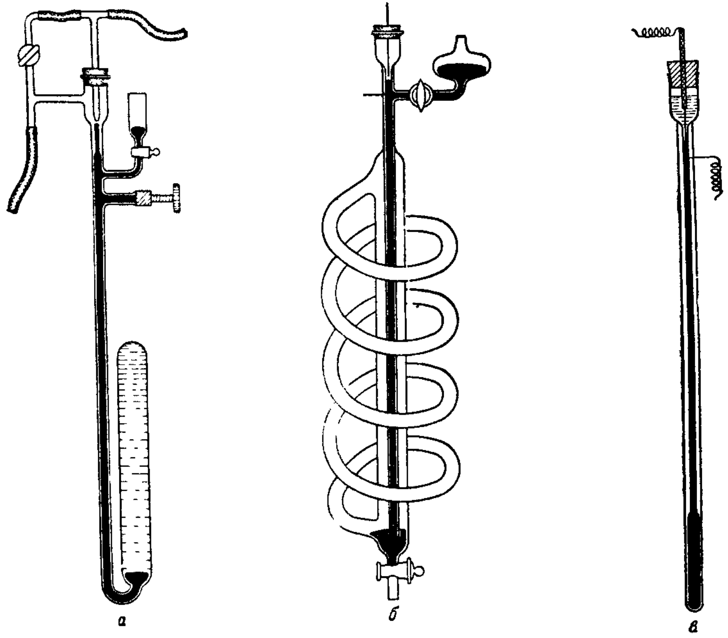


Рис. 1. Терморегуляторы:

а—ртутно-толуольный регулятор газового обогрева; *б*—спиральный ртутно-толуольный регулятор электрообогрева; *в*—упрощенный ртутный терморегулятор электрообогрева.

Спиральный терморегулятор, изображенный на рис. 1, *б*, обладает значительной чувствительностью вследствие большой поверхности нагрева и, кроме того, удобнее с точки зрения его наполнения. Для нагревания при температуре выше 100° терморегуляторы, содержащие толуол, не пригодны и должны быть заменены ртутными терморегуляторами или же приборами другой конструкции.

Точное регулирование температуры достигается при помощи контактного термометра, который представляет собой термометр Бекмана с двумя впаянными контактами. Некоторое неудобство при применении таких термометров состоит в трудности установки столбика ртути в каппиляре на строго определенном уровне.

Действие терморегуляторов другого типа (рис. 2), также весьма распространенных, основано на том, что биметаллическая согнутая пластинка *1* при нагревании стремится выпрямиться, вследствие чего происходит замыкание тока.

Любой терморегулятор электрообогрева легко приспособить для регулирования нагревания газом. Для этого можно, например, использовать электромагнитый газовый кран (рис. 3). В катушке электромагнита находится стеклянная пробирка с боковым отводом, наполненная ртутью, в которой плавает железный стержень; верхняя часть этого стержня свободно вставлена в широкую,

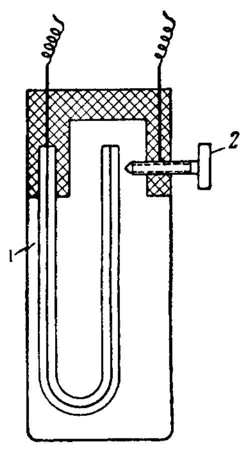


Рис. 2. Терморегулятор электрообогрева с биметаллической пластинкой:

1— биметаллическая пластинка; *2*—регулировочный винт.

Рис. 3. Электромагнитный газовый кран.

подающую газ трубку. При замыкании тока железный стержень втягивается в соленоид и вытесняет ртуть, которая закрывает таким образом нижнее отверстие газоприводящей трубки. Для сохранения так называемого дежурного пламени после закрывания отверстия очень слабый ток газа проходит через боковое отверстие в газоприводящей трубке.

Нагревание при определенной температуре также может быть осуществлено при помощи некоторых кипящих водных солевых растворов. Температуры кипения насыщенных на холоду растворов некоторых солей приведены ниже.

Раствор	Na_2CO_3	$NaCl$	$NaNO_3$	K_2CO_3	$CaCl_2$
Темп. кип. в °С	104,6	108	120	135	180

Если желательно избежать нагревания, например, при высушивании веществ, разлагающихся при повышенной температуре, то этого легко можно достичь, пользуясь вакуумом. Как видно из табл. 11, при 15—25°, т. е. при средней комнатной температуре, давление пара воды колеблется в пределах примерно 13—24 *мм*. Следовательно, при таком же разрежении, создаваемом обыкновенным водоструйным насосом, испарение воды осуществляется с той же скоростью, как и при 100° и атмосферном давлении.

Очень часто высушивание в вакууме сочетают с применением высушивающих средств, для чего служат вакуум-эксикаторы, широко распространенные в химических лабораториях.

При высушивании вещества в вакуум-эксикаторе не следует держать последний присоединенным к водоструйному насосу в течение нескольких часов, как иногда поступают. Если эвакуированная система не пропускает воздуха, то, как только будет достигнуто возможное при данной температуре воды разрежение, движение воздуха из эксикатора к насосу практически прекратится и пары воды начнут диффундировать из насоса к высушивающему средству в эксикаторе. Таким образом, может быть достигнут противоположный результат.

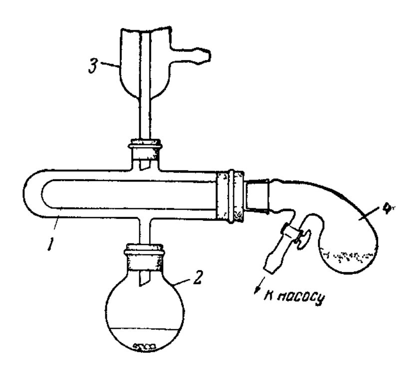


Рис. 4. Прибор для высушивания небольшого количества вещества в вакууме при нагревании:

1—трубка; *2*—колба с кипящей жидкостью; *3*—обратный холодильник; *4*—колба с высушивающим веществом.

Кран вакуум-эксикатора следует закрывать, как только будет создано максимальное разрежение, и лишь изредка и ненадолго производить повторное эвакуирование, чтобы компенсировать недостаточную герметичность прибора.

Для высушивания путем нагревания в вакууме предложены вакуум-эксикаторы самых разнообразных конструкций. Можно также воспользоваться и обыкновенным вакуум-эксикатором, поместив в него электрическую лампу или слабо нагревающуюся электроспираль. При этом особенно важно, чтобы крышка эксикатора была безупречно пришлифована. Недостатки шлифа нельзя компенсировать обильной смазкой, так как даже при слабом нагревании вязкость ее уменьшится и смазка будет всасываться внутрь эксикатора; в этом случае лучше применять прокладку в виде кольца из очень мягкой резины круглого сечения.

При работе с относительно небольшим количеством вещества целесообразно пользоваться прибором, изображенным на рис. 4.

Высушиваемое вещество помещают в трубку *1*, обогреваемую парами жидкости, кипящей в колбе *2* и конденсирующейся в обратном холодильнике *3*. В небольшую колбу *4* помещают высушивающее вещество, например фосфорный ангидрид. Применяя для обогревания этого прибора жидкости с различной температурой кипения (табл. 12), можно осуществить высушивание вещества при нужной температуре.

Таблица 12

Жидкости, применяемые для нагревания при высушивании в вакууме

Жидкость	Темп. кип. в °C	Жидкость	Темп. кип. в °C
Бромистый этил	38	Дихлорэтан	84
Хлористый метилен	41	Вода	100
Ацетон	57	Толуол	110
Хлороформ	61	Уксусная кислота	118
Метиловый спирт	65	Хлорбензол	132
Четыреххлористый углерод	77		

Охлаждение. Сильное охлаждение является весьма эффективным средством для высушивания воздуха, не уступающим многим общепринятым химическим высушивающим средствам. Данные табл. 13 показывают, что этот способ вполне пригоден для

Таблица 13

Сравнительные результаты высушивания воздуха охлаждением и некоторыми высушивающими агентами

Высушивающий агент	Содержание влаги в воздухе после высушивания в *мг/л*
Охлаждение до —194°	$1{,}6\cdot10^{-23}$
Фосфорный ангидрид (+20°)	$2\cdot10^{-5}$
Охлаждение до —72°	0,016
Охлаждение до —21°	0,045
Едкий натр (плавленый) (+20°)	0,16

достижения хороших результатов, хотя практическое осуществление его связано с несколько бо́льшими техническими затруднениями.

Еще лучший эффект можно получить, если сочетать сильное охлаждение с применением химических высушивающих веществ (см. ниже).

Применение низкой температуры имеет немаловажное значение при удалении воды и даже при высушивании водных растворов нестойких веществ. Так как давление водяного пара над льдом составляет довольно заметную величину (табл. 14), то этим пользуются для испарения в вакууме, точнее для возгонки воды из замороженных водных растворов. Понижение температуры вследствие испарения поддерживает раствор в замороженном состоянии без охлаждения извне. Этот способ высушивания широко применяется в производстве.

Таблица 14

Давление насыщенного пара над льдом

Температура в °C	Давление в *мм* рт. ст.	Температура в °C	Давление в *мм* рт. ст.
0	4,579	—15	1,241
—5	3,013	—20	0,776
—10	1,950	—25	0,476

Вымораживание также дает неплохие результаты при обезвоживании некоторых жидкостей, кристаллизующихся при не очень низкой температуре и образующих с водой эвтектические смеси. Так, например, этот прием часто употребляют в лабораторных условиях для получения ледяной уксусной кислоты (табл. 15).

Таблица 15

Зависимость температуры замерзания уксусной кислоты от ее концентрации

Концентрация в %	Температура замерзания в °C	Концентрация в %	Температура замерзания в °C
96	10,17	99,4	15,47
97	11,81	99,8	16,28
98	13,25	99,9	16,51
99	14,80	100,0	16,75

Конечно, при этом теряется довольно много уксусной кислоты, но зато можно быстро достичь желаемого эффекта, повторно сливая жидкость с кристаллической массы.

Дробная перегонка и применение азеотропных смесей. Высушивание жидкостей путем дробной перегонки дает хороший результат лишь в том случае, если температура кипения данной жидкости достаточно отличается от температуры кипения воды или от температуры кипения азеотропной смеси этого вещества с водой. Так, например, метиловый спирт (темп. кип. 65°) или ацетон (темп. кип. 57°), не образующие с водой постояннокипящих смесей, легко можно обезводить путем дробной перегонки с применением эффективной колонки.

Многие, особенно несмешивающиеся с водой, растворители образуют с водой азеотропные, т. е. нераздельнокипящие, смеси, температура кипения которых достаточно низка, чтобы после отгонки такой смеси остался обезвоженный растворитель. Естественно, что при этом содержание воды в нераздельнокипящей смеси, т. е. в дестиллате, должно быть больше, чем содержание воды в исходной жидкости. Как видно из табл. 16, влажный эфир совершенно нецелесообразно высушивать таким образом.

Таблица 16

Двойные азеотропные смеси некоторых растворителей с водой

Растворитель, образующий азеотропную смесь с водой	Темп. кип. растворителя в °C	Темп. кип. азеотропной смеси в °C	Содержание воды в азеотропной смеси в %	Растворимость воды в растворителе в %
Этиловый эфир. . . .	34,5	34,15	1,26	1,19 (20°)
Хлороформ	61,2	56,1	2,5	0,065 (22°)
Этилацетат	77,1	70,4	6,07	2,98 (20°)
Бензол	80,4	69,25	8,84	0,05 (20°)
Толуол	110,5	84,1	13,5	0,045 (20°)
Дихлорэтан	83,7	72	19,5	0,14 (15°)
Ксилол (смесь изомеров)	137—140,5	92	35	0,0384 (25°)

Часто для обезвоживания бензола, толуола и т. п. отгоняют часть растворителя, прекращая отгонку, как только перестанет поступать мутный дестиллат. Однако таким путем можно удалить только бóльшую часть воды, так как даже совершенно прозрачный бензол (или толуол) может содержать еще заметное количество воды: до 0,05% в бензоле и до 0,045% в толуоле (при 20°). Если исходить из содержания воды в азеотропной смеси, то для удаления всей воды из 1 *л* насыщенного водой бензола казалось бы достаточным отогнать всего лишь 5—6 *мл* жидкости. Однако на самом деле вследствие несовершенства фракционирования приходится отгонять около 10% взятого бензола.

Азеотропную отгонку воды можно использовать и для высушивания твердых веществ, а в некоторых случаях и для удаления кристаллизационной воды. Так, например, безводную щавелевую кислоту легко получать, подвергая перегонке смесь кристаллической щавелевой кислоты с четыреххлористым углеродом. В дестиллате четыреххлористый углерод отделяется от воды при помощи сепаратора* (рис. 5) и непрерывно возвращается в колбу.

Еще бóльшее значение для удаления воды, особенно для абсолютирования некоторых органических растворителей, имеют тройные азеотропные смеси (табл. 17). Названный способ, в частности, успешно применяется при получении абсолютного спирта не только в лабораторных, но и в производственных условиях. Так, при перегонке смеси этилового спирта с бензолом сначала отгоняется тройная смесь (темп. кип. 64,86°), содержащая 74,1% бензола, 18,5% спирта и 7,4% воды, а затем двойная смесь (темп. кип. 68,24°), содержащая 67,6% бензола и 32,4% спирта, после чего перегоняется абсолютный спирт.

Рис. 5. Сепаратор для непрерывного разделения тяжелой и легкой жидкостей (размеры в *мм*).

Для уменьшения количества необходимого для этой цели бензола пользуются тем, что при перегонке такой тройной азеотропной смеси дестиллат разделяется на два слоя. Верхний слой (82,8% от веса дестиллата) содержит 0,6% воды, 85,8% бензола и 13,6% спирта; эту смесь можно непосредственно или после досушивания возвращать в абсолютируемый спирт. Нижний слой, составляющий 17,2% от веса дестиллата, содержит 36,2% воды, 11,5% бензола и 52,3% спирта.

Таблица 17

Тройные азеотропные смеси, содержащие спирт и воду

Состав азеотропной смеси			Темп. кип. в °C
спирт в %	вода в %	третий компонент в %	
18,5	7,4	Бенвол 74,1 . . .	64,86
17,0	5,0	Дихлорэтан 78,0 . .	66,7
10,3	3,4	Четыреххлористый углерод 86,3 . .	61,8

* Такой сепаратор очень удобен для возвращения в реакционный сосуд как более тяжелой (через нижний боковой отвод), так и более легкой (через верхний боковой отвод) жидкостей.

Из данных, приведенных в табл. 17, видно, что при абсолютировании спирта вместо бензола можно применять дихлорэтан или четыреххлористый углерод.

За последние годы дихлорэтан неоднократно рекомендовался также в качестве третьего компонента для азеотропного обезвоживания уксусной кислоты.

Нередко в лабораторной работе требуется безводный пиридин. Абсолютирование этого растворителя может быть также осуществлено отгонкой тройной азеотропной смеси. Так, азеотропная смесь пиридина, воды и толуола кипит при 85°, пиридин с водой (40,6% воды) перегоняется при 92—93°, а чистый безводный пиридин при 115,5°.

Обезвоживание растворителей путем отгонки тройной азеотропной смеси обычно применяют в тех случаях, когда растворитель кипит при температуре, близкой к 100°. Как правило, при этом температуры кипения тройной смеси, двойной смеси и чистого растворителя довольно мало отличаются друг от друга. Поэтому достижение успешного результата в этих условиях требует применения достаточно эффективных ректификационных колонок.

Свойством воды образовывать нераздельнокипящие смеси пользуются не только для получения безводных растворителей, но и для удаления воды, образующейся в результате реакции, как, например, в случае процесса этерификации кислот. Для получения хорошего выхода сложного эфира во многих случаях рекомендуется отгонять образующуюся при реакции воду в виде тройной смеси со спиртом и третьим компонентом (бензол, четыреххлористый углерод или дихлорэтан).

Об азеотропных смесях с водой см. также стр. 163 и 166.

Адсорбция. Влага очень легко адсорбируется на сухой поверхности многих веществ. Абсолютно сухая вата, шерсть, шелк почти так же интенсивно поглощают влагу, как фосфорный ангидрид, но в гораздо меньшем количестве, и, конечно, не могут по этой причине служить высушивающими средствами.

На стенках стеклянной посуды всегда адсорбировано некоторое количество влаги, бо́льшую часть которой можно удалить ополаскиванием посуды абсолютным эфиром или же нагреванием в вакууме. Это обстоятельство следует иметь в виду, если необходимо проводить опыт при полном отсутствии влаги.

Высушивающие средства, действие которых основано на принципе адсорбции, в особенности окись алюминия и силикагель, приобрели большое значение для высушивания газов. Должным образом активированные, эти поглотители справедливо относят к одним из лучших высушивающих средств.

Наилучшие результаты наблюдаются при высушивании окисью алюминия. По некоторым данным, этот адсорбент при высушивании воздуха превосходит такое высоко эффективное высушивающее средство, как безводный хлорно́кислый магний; воздух, осушенный пропусканием через окись алюминия, содержит всего 0,001 *мг* воды в 1 *л*.

Табл. 18 наглядно иллюстрирует эффективность действия окиси алюминия при высушивании воздуха по сравнению с фосфорным ангидридом, серной кислотой и хлористым кальцием; в каждом из четырех приведенных в таблице опытов эти поглотители были последовательно расположены в различном порядке.

Таблица 18

Сравнительная эффективность Al_2O_3, P_2O_5, H_2SO_4 и $CaCl_2$, расположенных в различной последовательности при высушивании воздуха

№ опыта	Высушивающее средство и количество поглощенной воды в %			
1	Al_2O_3 99,9	$CaCl_2$ —0,1*	H_2SO_4 0,0	P_2O_5 0,2
2	P_2O_5 97,8	$CaCl_2$ 0,1	H_2SO_4 0,3	Al_2O_3 1,8
3	H_2SO_4 95,2	Al_2O_3 4,7	$CaCl_2$ 0,1	P_2O_5 0,0
4	$CaCl_2$ 95,1	H_2SO_4 0,3	Al_2O_3 4,6	P_2O_5 0,0

Как видно из табл. 18, окись алюминия дает наилучший результат при любом последовательном размещении указанных четырех поглотителей.

Одним из видов окиси алюминия, весьма рекомендуемым в последнее время в качестве хорошего средства для высушивания газов, является боксит, активированный при 370—400°.

Силикагель лишь немного уступает окиси алюминия; после высушивания силикагелем воздух содержит, по некоторым данным, 0,006 *мг* влаги в 1 *л*. Очень удобным поглотителем влаги является силикагель, содержащий немного солей кобальта. В сухом состоянии такой силикагель окрашен в синий цвет, а при насыщении влагой становится розовым. Таким образом, по внешнему виду поглотителя, находящегося в осушительной колонке, можно судить о его пригодности для дальнейшего высушивания.

Адсорбенты, по сравнению со многими другими высушивающими средствами, имеют следующие преимущества: они химически ней-

* В этом опыте воздух после пропускания над хлористым кальцием незначительно увлажнился.

тральны, безопасны в обращении, не расплываются при насыщении водой, поглощают в обычных условиях влагу в количестве 12—30% от своего веса, легко регенерируются при нагревании, дешевы и достаточно доступны. Поэтому их применение в качестве высушивающих средств привлекает большое внимание также и в промышленности.

Для удаления органического растворителя, содержащегося в высушиваемом веществе, нередко применяют парафин, который хорошо поглощает пары неполярных органических жидкостей. Для этого в эксикатор рекомендуется помещать наряду с обычным высушивающим средством также и парафин в виде стружек, а еще лучше полоски бумаги, пропитанной парафином.

Следует также упомянуть о высушивании в инфракрасных лучах и о высушивании в электрическом поле, создаваемом токами высокой частоты. Применение инфракрасных лучей (длина волны 10 000—16 000 Å), излучаемых специальными «инфракрасными лампами», позволяет осуществлять более быстрый перенос тепла и более равномерное нагревание вещества, несмотря на то, что между лампой и объектом имеется слой воздуха, который является очень плохим проводником тепла.

Высушивание токами высокой частоты имеет то преимущество, что испарение воды происходит в этом случае во всей массе вещества, в то время как при обычном нагревании испарение начинается с поверхности. Опыт показал, что высушивание таким образом 100—200 *г* органического вещества, содержащего 15—25% воды, протекает за 15—45 мин.

Оба эти способа не имеют пока широкого распространения.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЫСУШИВАЮЩИЕ СРЕДСТВА

Как уже отмечалось, химические средства высушивания могут быть разделены на вещества, связывающие воду с образованием гидратов, и на вещества, химически реагирующие с водой.

Необходимо помнить, что среди химических высушивающих средств имеются кислоты или вещества, превращающиеся в кислоты при действии воды, а также основания или вещества, образующие с водой основания. Это обстоятельство всегда следует учитывать при высушивании как жидкостей, так и газов с основными или кислотными свойствами. Даже некоторые нейтральные соли, часто применяемые при высушивании, например хлористый кальций, реагируют со многими органическими веществами с образованием комплексных соединений.

Отсюда ясно, что при выборе химического высушивающего средства в первую очередь должен быть решен вопрос о химической совместимости осушителя и вещества, подвергаемого высушиванию. При высушивании жидкостей разумеется следует иметь

в виду, что высушивающее средство в данных условиях не должно растворяться.

Во многих случаях применение веществ, образующих с водой не очень стабильные гидраты, например сернокислый натрий, хлористый кальций, сернокислая медь, не может привести к полному высушиванию, так как вследствие гигроскопичности абсолютно безводной жидкости или газа всегда существует равновесие в распределении воды между гидратом высушивающего средства, с одной стороны, и жидкостью или газом—с другой. При помощи же таких солей, как безводный хлорнокислый магний или сернокислый кальций, можно добиться при высушивании воздуха практически полного удаления влаги. Так, по некоторым данным, после пропускания через безводный хлорнокислый магний в 1 *л* воздуха остается всего 0,0005 *мг* воды, а при применении сернокислого кальция в 1 *л* воздуха сохраняется 0,004 *мг* воды.

При обезвоживании органических растворителей следует руководствоваться не только эффективностью и мощностью применяемого высушивающего средства, но и количеством влаги, содержащейся в жидкости (табл. 19).

Таблица 19

Растворимость воды в некоторых органических растворителях

Растворитель	Температура в °С	Содержание воды в °С	Растворитель	Температура в °С	Содержание воды в %
Четыреххлористый углерод . . .	20	0,008	Дихлорэтан . .	15	0,14
Циклогексан . .	19	0,010	Этиловый эфир .	20	1,19
Сероуглерод . .	25	0,014	*н*-Бутилацетат .	25	2,40
Ксилол	25	0,038	Этилацетат . .	20	2,98
Толуол	20	0,045	*н*-Амиловый спирт	20	9,40
Бензол . . .	20	0,050	Изоамиловый спирт	20	9,60
Хлороформ . . .	22	0,065	*н*-Бутиловый спирт	20	20,07

Гидраты некоторых солей, применяемых для высушивания, сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В таких случаях температура, при которой производится высушивание, имеет весьма важное значение. Чем ниже температура, тем меньше давление паров воды над солью и, следовательно, тем эффективнее высушивание.

Приведенный в табл. 20 пример с хлористым кальцием естественно приложим в той или иной степени и к гидратам других солей, применяющихся в качестве высушивающих средств. Отсюда следует, что практикуемый иногда прием высушивания рас-

Таблица 20

Влияние температуры на давление паров воды над гидратами хлористого кальция

Температура в °С	Давление паров воды в *мм* рт. ст.	Температура в °С	Давление паров воды в *мм* рт. ст.
—55	0,00	+38,4	7,88
+29,2	5,67	+45,3	11,77
+29,8	6,80	+175,5	842,00

творителя перегонкой его над обезвоживающей солью, как правило, совершенно нецелесообразен. Достигаемое при повышении температуры ускорение процесса гидратации соли чаще всего компенсируется уменьшением степени гидратации за счет повышения давления паров воды над солью. Более того, в некоторых случаях таким способом можно достичь прямо противоположного результата и получить из гидрата безводную соль, отгоняя растворитель вместе с водой (стр. 34).

Как указывалось выше, даже одно лишь сильное охлаждение нередко является прекрасным приемом обезвоживания. Еще лучших результатов можно добиться при одновременном применении охлаждения и химического высушивающего средства, например безводной соли, превращающейся в гидрат (табл. 21).

Таблица 21

Сравнительные результаты высушивания воздуха охлаждением и бромистым кальцием при различной температуре

Высушивающий агент	Содержание влаги в воздухе после высушивания в *мг/л*
Бромистый кальций при +25° . . .	0,140
Охлаждение до —21°	0,045
Бромистый кальций при —21° . .	0,019
Охлаждение до —72°	0,016
Бромистый кальций при —72° . .	0,012

Однако следует отметить, что применение сильного охлаждения имеет практическое значение главным образом лишь для высушивания газов, так как в случае жидкостей обычно возникают серьезные затруднения, например происходит замерзание растворителя или же кристаллизация растворенного вещества.

Вещества, образующие с водой гидраты

Из кислот к этой группе высушивающих средств относится *серная кислота*. Применение серной кислоты для высушивания ограничивается ее агрессивностью по отношению ко многим органическим соединениям. Поэтому чаще всего серную кислоту применяют для высушивания неорганических газов, а также как высушивающее средство в эксикаторах.

При высушивании воздуха серная кислота дает лучшие результаты, чем хлористый кальций, но значительно уступает фосфорному ангидриду и окиси алюминия (при небольшом содержании влаги). Так, после пропускания через серную кислоту воздух содержит около 1 *мг* воды в 400 *л*, тогда как при применении фосфорного ангидрида в тех же условиях 1 *мг* воды содержится в 40 000 *л* воздуха.

Следует отметить, что не все газы с кислотными и нейтральными свойствами инертны по отношению к серной кислоте. Бромистый водород, например, нельзя сушить пропусканием через серную кислоту, так как он при этом в значительной степени разлагается, окисляясь до элементарного брома.

Для высушивания газов при помощи серной кислоты обычно применяют газопромывные склянки и колонки различных типов. На рис. 6 изображена предложенная для этой цели колонка с самоорошением. Ток газа, поступающий в колонку *1* с насадкой *2*, регулируется при помощи крана *4* таким образом, что часть его, попадая в шарик *5*, увлекает некоторое количество смачивающего насадку жидкого высушивающего вещества *3*, например серной кислоты, в верхнюю часть колонки. Таким образом достигается непрерывное орошение колонки при пропускании газа.

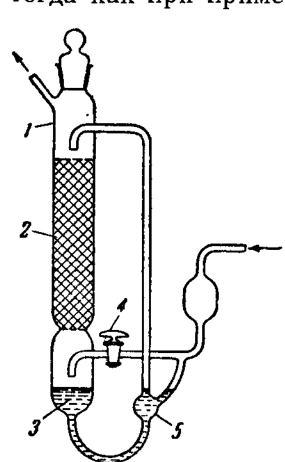


Рис. 6. Колонка с самоорошением:
1 — колонка; *2* — насадка; *3* — высушивающая жидкость; *4* — регулирующий кран; *5*—шарик, где газ захватывает жидкость.

Довольно широко применяют серную кислоту как высушивающее средство в эксикаторах. Впрочем, в случае вакуум-эксикаторов следует пользоваться серной кислотой с известной осторожностью, так как имеются указания, что при 1 *мм* остаточного давления серная кислота несколько летуча, вследствие чего пары ее могут вступать во взаимодействие с высушиваемым веществом. При атмосферном давлении и температуре 15° давление паров воды над концентрированной серной кислотой составляет 0,002 *мм* рт. ст.

Рекомендуется в качестве высушивающего средства в эксикаторах применять не чистую серную кислоту, а приблизительно 1%-ный раствор сернокислого бария в концентрированной серной кислоте (18 *г* сернокислого бария на 1 *л* серной кислоты уд. веса 1,84). При понижении концентрации кислоты до 93% из этого раствора начинают выделяться игольчатые кристаллы $BaSO_4 \cdot 2H_2SO_4 \cdot H_2O$, которые превращаются в мелкокристаллический $BaSO_4$, когда концентрация кислоты достигнет приблизительно 84% ($H_2SO_4 \cdot H_2O$). Появление мелкокристаллического осадка сернокислого бария показывает, что серную кислоту в эксикаторе следует сменить.

К высушивающим веществам с основными свойствами относятся плавленые *едкое кали* и *едкий натр*. Они могут применяться для высушивания газов, в частности аммиака, причем эффективность едкого кали в 60—80 раз выше, чем едкого натра. Эти вещества обладают тем недостатком, что они, поглощая влагу, довольно быстро расплываются.

Едкие щелочи также используются в эксикаторах, особенно в тех случаях, когда, кроме высушивания, из вещества необходимо удалить летучие примеси с кислотными свойствами. Особенное значение имеют едкое кали и едкий натр для высушивания жидких органических оснований или их растворов. Однако часто такое высушивание является лишь предварительным, так как многие органические основания весьма гигроскопичны в безводном состоянии, и для полного обезвоживания их требуется применение более эффективных высушивающих средств.

Еще менее эффективен *углекислый калий* (поташ), хотя им нередко пользуются для высушивания растворов органических оснований.

Различные нейтральные соли, образующие с водой гидраты, также часто применяют для высушивания. Удобство их применения определяется прежде всего тем, что они, как правило, инертны по отношению к органическим веществам и безопасны в обращении.

Наиболее эффективным высушивающим средством этого типа является *безводный хлорнокислый магний*, $Mg(ClO_4)_2$. При высушивании воздуха он дает почти такой же результат, как фосфорный ангидрид, но его поглощающая способность значительно больше. Безводная соль может поглощать воду в количестве до 60% от своего веса. *Тригидрат* $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ несколько менее эффективен; он поглощает воду в количестве 20—25% от своего веса, хотя при 0° он по эффективности почти не уступает безводной соли; при повышении температуры сравнительная эффективность его уменьшается.

Высушивание органических жидкостей хлорнокислым магнием можно производить только при соблюдении особых мер предосторожности. В присутствии следов сильных кислот образуется хлорная кислота, которая в определенных условиях дает с органическими веществами чрезвычайно сильные взрывы. По той же причине использованный хлорнокислый магний можно спускать в канализацию только в виде разбавленного водного раствора.

Безводный хлорнокислый магний получают при постепенном нагревании тригидрата в вакууме до 220—240°. Тригидрат плавится в своей кристаллизационной воде при 145°; безводная соль не плавится при 250°, при более высокой температуре наступает разложение. При смачивании водой безводная соль разогревается и «шипит».

Для высушивания воздуха рекомендуют применять пемзу, пропитанную хлорнокислым магнием.

Хлорнокислый барий $Ba(ClO_4)_2$ менее эффективен, чем соответствующая магниевая соль, но дает все же лучший результат при высушивании воздуха, чем серная кислота. В отличие от хлорнокислого магния он не плавится в своей кристаллизационной воде при нагревании и поэтому может быть легче регенерирован. Рекомендуется также применять смесь хлорнокислых солей магния и бария.

Хлористый кальций является одним из наиболее часто применяющихся высушивающих средств как для газов, так и для жидкостей. Однако нужно отметить, что он обладает и серьезными недостатками. Прежде всего хлористый кальций не очень эффективен; при высушивании воздуха он уступает серной кислоте. Поэтому при применении хлористого кальция трудно добиться полного обезвоживания. Важнейшим недостатком хлористого кальция является его свойство легко присоединяться к различным органическим веществам. Так, хлористый кальций образует комплексные соединения со многими спиртами, с аминами, аминокислотами, амидами кислот, углеводами и даже с некоторыми сложными эфирами. Поэтому вещества неизвестного строения или их растворы не следует высушивать хлористым кальцием.

В практике органических лабораторий также очень часто применяется для высушивания жидкостей *безводный сернокислый натрий*. Эта соль удобна своей доступностью и полной инертностью к органическим веществам. Однако, несмотря на то что сернокислый натрий может существовать в виде гидрата с 10 молекулами кристаллизационной воды, он является слабым высушивающим средством и лишь медленно поглощает влагу. Малая эффективность безводного сернокислого натрия ясно видна из табл. 22, где приведены результаты высушивания бензола некоторыми веществами.

Сернокислый магний также инертен к органическим веществам и по своей эффективности несколько лучше сернокислого

Таблица 22

Сравнительная эффективность некоторых высушивающих средств при обезвоживании насыщенного водой бензола

(давление паров воды в насыщенном водой бензоле 6,73 *мм* рт. ст.)

Высушивающее вещество	Давление паров воды в *мм* рт. ст. после высушивания бензола
Na_2SO_4 . . .	5,11
$CuSO_4$ . . .	0,74
$CaCl_2$	0,61
NaOH	0,13
P_2O_5	0,00

натрия, хотя в гидратированной форме содержит всего 7 молекул воды.

Довольно часто, особенно при обезвоживании спирта, в качестве высушивающего средства применяют безводную *сернокислую медь*. Следует отметить, что сернокислая медь является довольно слабым высушивающим средством. К достоинствам сернокислой меди можно отнести легкость ее регенерации, а также то обстоятельство, что при гидратировании она синеет; посинение показывает, что процесс высушивания должен быть продолжен. При обезвоживании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ четыре молекулы кристаллизационной воды удаляются уже при 100°; не следует поднимать температуру выше 220—230°, так как при этом образуется основная соль, не способная гидратироваться.

Обезвоженный *сернокислый кальций** можно с успехом применять для высушивания как газов, так и жидкостей. Он является одним из сильных высушивающих средств, но мощность его сравнительно невелика; количество воды, поглощаемой этим веществом, составляет всего 6,6% от его веса. Сернокислый кальций образует при этом настолько стойкий гидрат ($2CaSO_4 \cdot H_2O$), что, в отличие от других гидратирующихся солей, высушиваемые органические жидкости можно даже перегонять без предварительного отделения соли. Очень хорошие результаты были получены при обезвоживании таким образом метилового и этилового спиртов, эфира, ацетона, муравьиной и уксусной кислот.

Бромистый кальций и *бромистый цинк* редко применяются в лабораторной практике. Можно рекомендовать пользоваться этими веществами для высушивания бромистого водорода.

Вещества, химически реагирующие с водой

Высушивающие средства данной группы, как правило, более эффективны, поскольку взаимодействие их с водой представляет собой необратимую в условиях опыта реакцию. Поэтому чаще

* Для получения такого сернокислого кальция нагревают гипс в вакууме при 160—180°. Безводный сернокислый кальций, полученный обжигом при 500—700°, почти не присоединяет воду.

всего для окончательного обезвоживания, в частности для так называемого «абсолютирования» растворителей, применяют именно такого рода вещества.

К высушивающим средствам с кислотными свойствами следует в первую очередь отнести *фосфорный ангидрид*, при применении которого достигается наибольшая эффективность. После пропускания воздуха через фосфорный ангидрид концентрация паров воды в воздухе выражается величиной $2 \cdot 10^{-5}$ *мг/л*. Наилучшие результаты также наблюдаются и при использовании фосфорного ангидрида для высушивания инертных жидкостей (см., например, табл. 22, стр. 44).

Важнейшим недостатком фосфорного ангидрида, в значительной степени определяющим ограниченность его применения, является свойство покрываться вязкой пленкой фосфорной кислоты, препятствующей полному использованию этого осушителя. Поэтому рекомендуют смешивать фосфорный ангидрид с каким-нибудь инертным твердым веществом, например со стеклянной ватой, стеклянными бусами, пемзой и т. п. Впрочем, этот прием пригоден лишь для высушивания воздуха в колонках или в эксикаторах. При высушивании жидкостей фосфорный ангидрид и инертный наполнитель разделятся вследствие их различных удельных весов.

Вещества основного характера или содержащие гидроксильные группы нельзя высушивать фосфорным ангидридом.

Фосфорный ангидрид всегда содержит небольшое количество фосфористого ангидрида P_2O_3. Необходимо иметь в виду, что фосфористый ангидрид бурно реагирует с горячей водой с образованием весьма токсичного фосфористого водорода

$$2P_2O_3 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$$

Более слабым, но все же очень хорошим высушивающим средством с кислотными свойствами является *борный ангидрид* B_2O_3, получающийся при нагревании борной кислоты до 600—800°. Он дает вполне удовлетворительные результаты, пока не поглотит примерно 25% воды, так как при этом, так же как и в случае с фосфорным ангидридом, на поверхности борного ангидрида образуется пленка кислоты, которая препятствует дальнейшей реакции. Если же поверхность борного ангидрида смочена серной кислотой, то пленка растворяется и борный ангидрид реагирует до конца, поглощая воду в количестве 77—135% от своего веса. Поэтому для высушивания воздуха целесообразно применять сплавы борного ангидрида с серной кислотой. При содержании последней до 20% сплав представляет собой твердое сухое вещество.

К высушивающим веществам с основными свойствами относятся *окись бария* и *окись кальция*. Окись бария является

одним из наиболее сильных обезвоживающих средств и может применяться для высушивания как газов, так и жидкостей. Приготовленная прокаливанием смеси углекислого бария и угля при низкой температуре, окись бария очень пориста и с успехом используется в эксикаторах, а также для высушивания весьма гигроскопичных органических оснований, например пиридина, пиперидина.

Окись бария нередко применяют и для получения абсолютного спирта. Значение окиси бария в этом случае определяется не только ее высокими обезвоживающими свойствами, но и тем обстоятельством, что только в почти абсолютном спирте окись бария несколько растворяется, причем появляется желтая окраска раствора. Таким образом, окрашивание спирта в желтый цвет при абсолютировании его окисью бария служит признаком практически полного высушивания. После такой обработки спирт содержит всего около 0,1% воды.

В лабораторных условиях чаще всего для абсолютирования спирта применяют окись кальция, во-первых, из-за ее доступности и, во-вторых, потому, что ни окись кальция, ни получающийся из нее гидрат окиси кальция практически нерастворимы в спирте. Для получения абсолютного спирта необходимо брать довольно большой избыток окиси кальция: около 5 *г* окиси кальция в кусках (вместо требующихся по расчету 3,11 *г*) на 1 *г* воды. Спирт с окисью кальция кипятят с обратным холодильником в течение нескольких часов, причем образуется мелкий порошок гидрата окиси кальция. После отгонки в остатке удерживается 5—10% спирта. Отогнанный спирт содержит 0,2—0,4% воды.

Окись кальция применяют и для высушивания органических оснований.

Еще лучшие результаты при получении абсолютного спирта достигаются с *металлическим кальцием*. Кальций реагирует со спиртом с образованием этилата кальция, который разлагается водой на нерастворимый в спирте гидрат окиси кальция и спирт. Таким путем можно удалить из спирта даже следы влаги. Обычно, принимая во внимание относительно меньшую доступность и высокую стоимость металлического кальция, спирт-ректификат абсолютируют в два приема: сначала обезвоживают его при помощи какого-либо менее эффективного, но более дешевого высушивающего средства и лишь для удаления последних следов влаги используют металлический кальций.

Столь же хорошие результаты при абсолютировании спирта можно получить и при применении более доступного *металлического магния*. Магний реагирует со спиртом хуже, чем кальций, и поэтому его необходимо активировать добавлением иода или, что еще лучше, четыреххлористого углерода. В последнем случае при перегонке спирта следует отбросить первые 5—10 *мл* дестиллата. Вначале приготовляют раствор этилата магния, например, из 5 *г* магниевых стружек, 50—75 *мл* абсолютного спирта* и 0,5 *г* иода (или 1 *мл* четыреххлористого углерода) при нагревании, после чего прибавляют все количество спирта, подлежащего абсолютированию, и кипятят с обратным холодильником в течение получаса. После отгонки получают спирт с уд. весом $d_4^{25} = 0{,}78503$. Для абсолютирования по этому способу можно брать лишь небольшой избыток магния против расчетного количества.

Для абсолютирования спирта также можно рекомендовать *амальгамированный алюминий* или раствор *этилата алюминия* $(C_2H_5O)_3Al$ в абсолютном спирте. Для получения амальгамированного алюминия обезжиренные эфиром стружки алюминия обрабатывают водным раствором едкого натра до начала выделения водорода, затем промывают водой и обливают 0,5%-ным раствором сулемы; через несколько минут жидкость сливают, а амальгамированный алюминий промывают водой, спиртом и эфиром.

Амальгамированный алюминий реагирует со спиртом при нагревании, иногда с добавлением кристаллика иода или 1 *мл* четыреххлористого углерода; образующийся этилат алюминия тотчас же взаимодействует с водой с образованием объемистого осадка гидрата окиси алюминия, нерастворимого в спирте.

На этом принципе основан один из способов качественного открытия следов влаги в абсолютном спирте и в некоторых других растворителях. Реактивом служит 10—11%-ный ксилольный раствор основного этилата алюминия состава $Al_4(OC_2H_5)_6O_3$, получаемого нагреванием среднего этилата алюминия при 330°. При наличии влаги этот реактив дает обильный белый осадок. Таким образом удается обнаружить воду в этиловом спирте в количестве 0,05%, в метиловом спирте 0,1%, в этиловом эфире 0,005% и в этилацетате 0,1%.

Другой способ определения влаги в спирте состоит в применении в качестве реактива раствора этилового эфира муравьиной кислоты и безводного этилата натрия в абсолютном спирте. В присутствии следов воды происходит омыление сложного эфира с образованием муравьинокислого натрия, который, будучи нерастворим в спирте, выпадает в осадок.

Для испытания спирта на абсолютность также рекомендуется следующий прием: 1 *мг* антрахинона и несколько крупинок амальгамы натрия обливают в пробирке спиртом. Если спирт абсолютен, то появляется зеленое окрашивание, исчезающее при встряхивании с воздухом; в присутствии влаги образуется красное окрашивание, которое исчезает при встряхивании, но вновь по-

* Если спирт не абсолютен, то реакция его с магнием, даже активированным иодом, может начаться не сразу, а через 15—20 мин.

является при стоянии. Эта цветная реакция связана с образованием соответствующего натрий-кетила.

Металлический натрий широко применяется для полного обезвоживания индифферентных органических растворителей, например бензола, бензина, эфира и т. п. Вследствие пластичности металлический натрий можно применять в виде нитей различного диаметра или лент, которые выдавливают с помощью специального пресса непосредственно в сосуд с абсолютируемым растворителем. Таким образом, поверхность металла, соприкасающаяся с жидкостью, может быть значительно увеличена. Это обстоятельство имеет большое значение, так как нередко, особенно при наличии загрязнений, поверхность натрия покрывается плотной пленкой, препятствующей дальнейшему взаимодействию его с влагой.

Несмотря на то, что натрий гораздо энергичнее реагирует с водой и спиртами, чем кальций, применение его для абсолютирования спирта мало целесообразно. Взаимодействие этилата натрия с водой

$$C_2H_5ONa + H_2O \leftrightarrows NaOH + C_2H_5OH$$

является обратимой реакцией, и поэтому получение абсолютного спирта таким путем затруднительно. Чтобы значительно сдвинуть равновесие вправо, требуется очень большой избыток натрия. Следствием этого является непроизводительная затрата спирта не только из-за образования этилата натрия, но главным образом в результате трудности удаления спирта, адсорбированного этилатом, остающимся в колбе после отгонки.

При применении *карбида кальция* также можно получать совершенно безводный спирт и другие органические растворители. В данном случае процесс высушивания протекает довольно медленно. Карбид кальция должен быть хорошо измельчен, что само по себе затруднительно ввиду его значительной твердости. Кроме того, примеси, обычно содержащиеся в карбиде кальция, сообщают растворителю неприятный запах, от которого нелегко избавиться.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫСУШИВАЮЩИХ СРЕДСТВ

Приводимые в многочисленных исследованиях цифровые величины, характеризующие эффективность высушивающих средств, обычно нельзя сравнивать друг с другом. В конечном счете эта эффективность зависит не только от реакционной способности или адсорбирующих свойств того или иного вещества по отношению к воде, но и от многих других факторов.

Чаще всего для определения эффективности через определенное количество обезвоживающего вещества пропускают воздух, после чего определяют количество воды, остающееся в воздухе.

Однако при высушивании жидкостей можно получить результаты, весьма отличающиеся от тех, которые были достигнуты при высушивании воздуха. Значение имеют и такие факторы, как температура, при которой производится высушивание, количество высушивающего вещества, характер его поверхности, зернистость, степень активирования в случае адсорбентов, скорость пропускания воздуха или длительность контакта с жидкостью, гигроскопичность, вязкость и другие физико-химические свойства высушиваемого вещества, и т. п. Обычно в различных работах эти условия неодинаковы, вследствие чего получаются мало сравнимые величины эффективности.

Наиболее целесообразно расположить высушивающие средства, рассмотренные в настоящей главе, следующим образом (в общем соответственно уменьшающейся эффективности этих веществ):

I	II	III
1) P_2O_5	10) $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	16) H_2SO_4 (95%)
2) Al_2O_3	11) CaO	17) $CaCl_2$ (технический безводный)
3) B_2O_3	12) $CaCl_2$ (безводный)	18) $CaCl_2$ (гранулированный)
4) BaO	13) $CaBr_2$	19) $ZnCl_2$ (плавленый)
5) $Mg(ClO_4)_2$	14) $NaOH$ (плавленый)	20) $ZnBr_2$
6) KOH (плавленый)	15) $Ba(ClO_4)_2$	21) $CuSO_4$
7) H_2SO_4		22) $MgSO_4$
8) Силикагель		23) Na_2SO_4
9) $CaSO_4$		

Этот ряд разделен на три группы, как показано выше. Каждая из этих групп содержит вещества, которые при высушивании воздуха, пропускаемого со скоростью 1—3 *л/мин* при 25—30°, могут быть охарактеризованы следующими количествами воды, остающейся в высушенном воздухе:

Группа I (№ 1—9) . . .	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ *мг/л*
Группа II (№ 10—15) . . .	$1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ »
Группа III (№ 16—23) . . .	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{0}$ »

Такое расположение высушивающих веществ является в известной степени условным и дает лишь общее, но довольно верное представление об их относительной активности.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948, стр. 36.
Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, гл. I, Госхимиздат, 1941.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 68, 148, 172.
J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 363.

ГЛАВА III

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

В органической химии реакции почти никогда не протекают исключительно в одном направлении. Как правило, получаемое вещество бывает загрязнено побочными продуктами, непрореагировавшими исходными веществами, продуктами осмоления и т. п. Поэтому вопросы очистки химических веществ в практике органических лабораторий играют весьма большую роль. В случае твердых органических веществ одним из наиболее распространенных и общепринятых способов их очистки является перекристаллизация.

Вещества, сильно загрязненные, часто очень плохо кристаллизуются. Примеси, как правило, замедляют процесс кристаллизации и способствуют образованию нечистых и плохо оформленных кристаллов, так как мешают быстрой и правильной ориентации молекул вещества на поверхности кристалла. В таких случаях, когда можно ожидать значительных потерь при перекристаллизации, необходимо подвергнуть вещество предварительной очистке каким-либо другим способом, хотя бы и менее надежным, как, например, перегонке, перегонке с паром, отделению от примесей при помощи растворителей или поверхностно-активных веществ.

Вообще перекристаллизация по сравнению с другими способами очистки твердых веществ, с одной стороны, дает наиболее чистый продукт, но, с другой—связана с относительно большими потерями вещества в маточнике. Если в подвергаемом очистке веществе имеется сравнительно мало примесей или загрязнений, то, независимо от растворимости последних в данном растворителе, относительное содержание их в веществе после перекристаллизации уменьшится, а в маточнике—увеличится. Исключение может наблюдаться только в таком, весьма редком случае, когда изменение растворимости очищаемого вещества при нагревании и при охлаждении будет по крайней мере совпадать с изменением растворимости соответственно меньшего количества примеси в том же объеме взятого растворителя; кроме того, такое же совпадение должно иметь место и в отношении скорости кристаллизации, оптимальной температуры кристаллизации и т. д. В таком случае следует прежде всего переменить растворитель, ибо едва ли можно ожидать, чтобы такое же совпадение сохранилось и при применении другого растворителя.

Процесс очистки вещества путем перекристаллизации может быть иллюстрирован следующим схематическим примером, рассматриваемым без учета возможности совместного осаждения, изменения растворимости и т. п. Предположим, что для очистки взято 50 *г* смеси, содержащей 40 *г* вещества А и 10 *г* вещества В. Растворимость этих веществ в принятом для перекристаллизации растворителе характеризуется кривыми, изображенными на рис. 7.

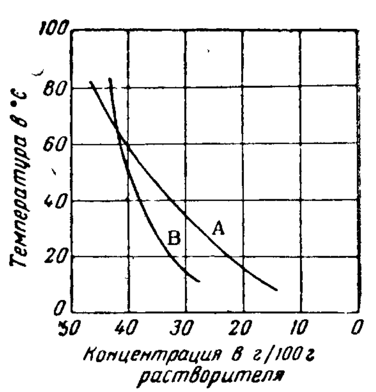


Рис. 7. Кривые растворимости.

Смесь растворяют в 100 *г* растворителя при нагревании до 65° и охлаждают до 20°. В растворе останутся все 10 *г* вещества В и 22 *г* вещества А и выделится 18 *г* чистого вещества А. Маточник упаривают досуха и остаток перекристаллизовывают из 50 *г* растворителя при охлаждении до 20°. При этом в растворе останутся все 10 *г* вещества В и 11 *г* вещества А, т. е. выделится 11 *г* чистого вещества А. Повторяя этот процесс еще раз с 33 *г* растворителя, получают еще 3,7 *г* чистого вещества А.

Таким образом, после трех перекристаллизаций в указанных условиях можно получить 32,7 *г*, т. е. 81,75% чистого вещества А, а остаток после отгонки растворителя из последнего маточника будет содержать 42,2% вещества А и 57,8% вещества В.

Нередко случается, что кристаллизуемое вещество нестойко и легко окисляется кислородом воздуха. В таких случаях рекомендуется проводить перекристаллизацию в атмосфере инертного газа, например водорода, азота или углекислого газа. Для той же цели вводят в растворитель, если это возможно, небольшое количество восстановителя, например сернистого газа, гидросульфита или цинковой пыли. Применение цинковой пыли часто бывает полезным, особенно при перекристаллизации из уксусной кислоты.

Нередко кристаллизация протекает весьма медленно, что требует от экспериментатора большого терпения. Если кристаллизация при охлаждении сразу не наступает, то прежде чем вынести определенное суждение, необходимо оставить раствор стоять по меньшей мере на сутки, а иногда и на значительно более долгий срок.

Следует помнить, что при подборе оптимальных условий для перекристаллизации совершенно необходимо проводить предварительные опыты в пробирках с малыми количествами вещества, подвергаемого очистке. При этом отмечают растворяемость ве-

щества при нагревании и на холоду, кристаллическую форму выделяющегося осадка, его чистоту и т. п.

ВЫБОР РАСТВОРИТЕЛЯ

К растворителям для перекристаллизации предъявляют некоторые дополнительные требования, помимо тех, которые приведены в гл. I.

Прежде всего необходимо, чтобы существовало достаточно большое различие между растворимостью вещества в данном растворителе при нагревании и на холоду. Следует отметить, что иногда это различие является незначительным, вследствие чего для достижения желаемого результата приходится испарять часть растворителя. В неорганической химии примером этого рода является растворимость хлористого натрия в воде (26,2% при 0° и 28,2% при 100°). Однако в некоторых случаях слишком большое различие в растворимости при различных температурах также не оказывается полезным фактором. Так, при применении высококипящих алифатических углеводородов или их смесей, например лигроина или керосина, обладающих, как правило, плохой растворяющей способностью при низкой температуре, в процессе перекристаллизации вместе с веществами могут выпадать в осадок и все примеси.

Так как при растворении вещества с целью перекристаллизации жидкость обычно нагревают до кипения, то при выборе растворителя следует обращать внимание на то, чтобы температура кипения этого растворителя была ниже температуры плавления кристаллизуемого вещества; в противном случае вещество может выделяться в виде масла, что весьма вредит очистке.

При выделении вещества из раствора в виде капель масла образуется система из двух жидких фаз с большой поверхностью соприкосновения; в результате этого примесь, которую стараются удалить, будет в значительной мере извлекаться веществом из раствора, если коэффициент распределения примеси между растворителем и расплавленным веществом окажется в пользу последнего, что обычно и наблюдается. Вещество, выделяющееся в жидком состоянии, кроме примесей, также извлекает некоторое количество растворителя. Таким образом, после наступающей при дальнейшем охлаждении кристаллизации получают сильно загрязненное вещество.

Если для перекристаллизации низкоплавкого вещества не удается подобрать растворитель с достаточно низкой температурой кипения, то следует вести растворение при более низкой температуре или же применять более разбавленные растворы так, чтобы выделение вещества наступало лишь после достаточного охлаждения смеси.

Воду в качестве растворителя можно применять для перекристаллизации солей органических кислот и оснований, не слишком хорошо растворимых и достаточно устойчивых к гидролизу. Некоторые карбоновые кислоты также могут быть перекристаллизованы из воды.

Из соляной кислоты кристаллизуют двойные соли с хлорным золотом и с хлорной платиной, а также некоторые солянокислые соли аминов. Многие сульфокислоты хорошо кристаллизуются из разбавленной серной кислоты. В этих случаях уменьшение растворимости в воде является следствием влияния одноименных ионов. Из разбавленного водного аммиака с успехом кристаллизуют многие аминокислоты и амиды кислот.

Спирты применяют для перекристаллизации самых разнообразных органических соединений, включая и соли органических кислот и оснований. Следует помнить, что при перекристаллизации сложных эфиров может произойти переэтерификация (алкоголиз) с образованием сложного эфира того спирта, который является растворителем. При перекристаллизации органических кислот из спиртов также легко могут образовываться сложные эфиры; особенно легко происходит образование сложных эфиров из хлоргидратов аминокислот. Аналогично при перекристаллизации карбоновых кислот из этилацетата нередко наблюдается образование соответствующих этиловых эфиров.

Углеводороды и хлорированные углеводороды также применяют для перекристаллизации веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Безводные растворители этого типа неоднократно с успехом использовались для перекристаллизации ангидридов кислот, хотя в этих случаях такой растворитель, как уксусный ангидрид, часто оказывается более пригодным. Алифатические хлорзамещенные углеводороды не рекомендуется применять для перекристаллизации соединений с основными свойствами, так как при этом часто происходит взаимодействие очищаемого вещества с растворителем.

Для перекристаллизации многих плохо растворимых карбоновых кислот нередко применяют низшие алифатические кислоты, чаще всего уксусную, реже муравьиную или пропионовую кислоту. Муравьиную кислоту не следует применять для перекристаллизации легко восстанавливающихся веществ. При перекристаллизации спиртов из уксусной или другой кислоты следует опасаться образования сложных эфиров.

В тех случаях, когда не удается подобрать индивидуальный растворитель для перекристаллизации, применяют смеси, состоящие из двух, а иногда и из трех растворителей. Такие смеси должны удовлетворять наиболее важному требованию, предъявляемому к растворителю для перекристаллизации: лучше растворять вещества при нагревании, чем на холоду. Обычно пользуются одним из следующих приемов:

1. В качестве растворителя применяют смесь, приготовленную заранее в известном соотношении.

2. Вещество растворяют при нагревании в «хорошем» растворителе и к горячему раствору прибавляют также нагретый «плохой» растворитель. При появлении неисчезающей мути жидкость снова нагревают или добавляют небольшое количество первого компонента смеси до образования прозрачного раствора.

3. К кипящей суспензи ивещества в «плохом» растворителе понемногу прибавляют другой растворитель, легко растворяющий данное вещество, до тех пор, пока вещество полностью не перейдет в раствор.

4. В некоторых случаях вещество растворяют в смеси растворителей и затем частично удаляют один из компонентов смеси. Так, например, низкокипящую часть смеси можно удалить отгонкой или испарением; из раствора в смеси э ира со спиртом последний можно удалить постепенным отмыванием его водой. Многие амиды кислот хорошо растворимы в концентрированном водном аммиаке и хорошо кристаллизуются при постепенном удалении последнего.

Необходимо отметить, что при применении смесей растворителей, особенно смесей, содержащих воду (например, водного спирта, ацетона), часто в начале кристаллизации образуется эмульсия, т. е. вещество начинает выделяться в жидком состоянии. Как уже было сказано выше, такого явления следует избегать, например, своевременным внесением затравки или же подысканием другого растворителя или смеси растворителей.

КРИТЕРИЙ ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВА ПОСЛЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Вещество можно считать вполне чистым, если в результате перекристаллизации его температура плавления окажется резкой и не будет больше изменяться при дальнейшей очистке или же если полученное после перекристаллизации вещество будет иметь такую же температуру плавления, что и кристаллы, выделенные из маточника. Другим признаком чистоты вещества является единообразие формы полученных кристаллов, что удобнее всего установить при помощи сильной лупы или микроскопа.

Впрочем, суждение о чистоте вещества, основанное только на неизменяемости и резкости его температуры плавления, а также на однородности полученных кристаллов, следует расценивать лишь как предварительное и требующее дополнительно других определенных доказательств, например результатов анализа. Нередко бывает, что химически чистое вещество имеет нерезкую температуру плавления. Сюда относится, например, большинство солей органических кислот и оснований, а также многие высокомолекулярные соединения.

Встречается и обратное явление, когда смесь различных веществ обладает резкой и постоянной температурой плавления. Так, например, некоторые вещества при кристаллизации образуют смешанные кристаллы; в других случаях состав выделяющейся при кристаллизации смеси веществ может случайно совпасть с составом их эвтектической смеси.

Тем не менее установление факта неизменяемости температуры плавления при перекристаллизации обычно считается практически достаточным показателем чистоты вещества, и только обнаружение новых данных, свидетельствующих о противном, позволяет подвергнуть сомнению результат перекристаллизации.

Необходимо отметить, что при перекристаллизации вещества часто образуют с растворителем кристаллизационные соединения или кристаллосольваты. Почти все растворители могут образовывать кристаллосольваты, причем удаление кристаллизационного растворителя иногда весьма затруднительно. Так, известны соединения, содержащие кристаллизационный метиловый спирт, этиловый спирт, воду, ацетон, этиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, толуол, уксусную кислоту, уксусный ангидрид и другие растворители. В некоторых случаях растворитель, даже такой летучий, как эфир или хлороформ, удается полностью удалить только при нагревании до 100—140° в вакууме.

Чаще всего кристаллосольваты содержат на одну молекулу растворенного вещества целое число молекул растворителя, но встречаются также кристаллосольваты, в которых на молекулу растворенного вещества приходится дробное число молекул растворителя.

СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Скорость процесса кристаллизации в целом определяют преимущественно следующие три фактора:

1) изменение растворимости вещества, т. е. степени насыщенности раствора, в связи с изменением температуры;

2) скорость возникновения ядер (центров) кристаллизации;

3) скорость роста кристаллов.

Как скорость образования ядер кристаллизации, так и скорость роста кристаллов в значительной степени также зависят от температуры. Изучение скорости кристаллизации расплавленных органических веществ показало, что в каждом отдельном случае существует определенная оптимальная температура, при которой наблюдается образование максимального числа ядер кристаллизации. Эта температура обычно ниже температуры плавления вещества. Как видно из табл. 23, такое различие может быть очень значительным.

Таблица 23

Оптимальная температура кристаллизации различных веществ

Вещество	Темп. пл. в °С	Температура максимального образования ядер кристаллизации в °С
Хлоруретан	102	20
Пиперин	127	40
Хинная кислота . . .	161	50
Наркотин	175	140

Влияние температуры на скорость роста кристаллов сказывается в том, что наибольшая скорость роста наблюдается при определенной оптимальной температуре, выше и ниже которой рост кристаллов замедляется. Так, при изучении скорости роста кристаллов глицерина (темп. пл. 19,5°) оказалось, что быстрее всего кристаллы растут при —3,5° (рис. 8).

Однако исследование того же образца глицерина показало, что наибольшее число ядер кристаллизации образуется при —60°, а при температуре выше —43° и ниже —70° ядра кристаллизации совершенно не образуются (рис. 9). Следовательно, как видно

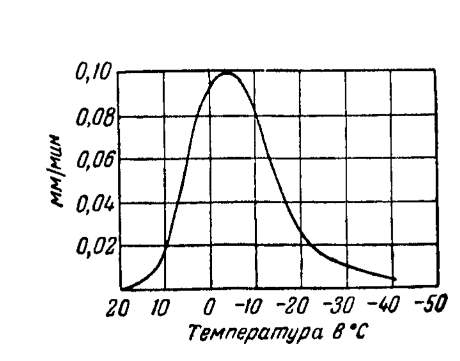


Рис. 8. Скорость роста кристаллов глицерина при различной температуре.

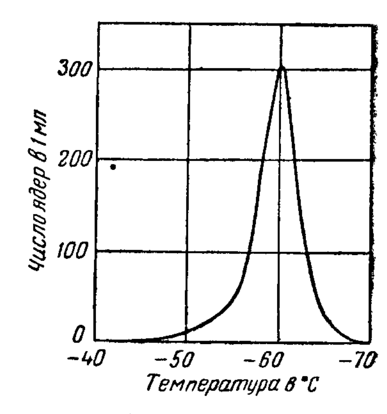


Рис. 9. Образование центров кристаллизации глицерина при различной температуре.

из приведенного примера, могут быть случаи, когда температура, при которой образуются ядра кристаллизации, и температура, при которой быстро растут уже образовавшиеся кристаллы, не совпадают. Вещества, обладающие в расплавленном или растворенном состоянии такими свойствами, кристаллизуются плохо.

Некоторые вещества в течение многих лет были известны только в жидком состоянии. К ним относятся глицерин, аллокоричная кислота, дифенилхлорарсин и др.

Тот факт, что слишком сильное охлаждение часто препятствует кристаллизации, в большой степени объясняется увеличением вязкости, которая тормозит правильную ориентацию молекул вещества друг относительно друга и относительно уже имеющейся поверхности кристалла. Действительно, было показано, что линейная скорость роста кристаллов обратно пропорциональна вязкости жидкости.

Иногда вещество, полученное после реакции, после перегонки или же в результате слишком полного удаления растворителя, обладает очень густой консистенцией или даже стекловидно. В этих случаях целесообразно для уменьшения вязкости прибавлять немного растворителя или же поддерживать вещество долгое время в нагретом состоянии, время от времени изменяя температуру нагревания. Таким образом, часто удается чисто эмпирическим путем найти ту оптимальную температуру, которая нужна для возникновения и роста кристаллов.

Выше уже указывалось, что примеси и загрязнения, как правило, также препятствуют кристаллизации; возможно, это объясняется адсорбцией их на поверхности ядер кристаллизации. Так, сахароза, содержащая 30% примесей, кристаллизуется в 2 раза медленнее, чем сахароза с 28% примесей, и в 30 раз медленнее, чем чистая сахароза. Примеси часто не только замедляют процесс кристаллизации, но и увеличивают растворимость вещества в растворителе, что ведет к значительным потерям при перекристаллизации. Поэтому вопросу предварительной очистки вещества до перекристаллизации должно быть уделено очень большое внимание.

В редких случаях наблюдаются и противоположные явления, когда присутствие посторонних веществ ведет к ускорению кристаллизации. Так, например, при кристаллизации водного раствора лактозы добавление небольшого количества аммиака увеличивает скорость кристаллизации в 3 раза.

Имеющиеся наблюдения относительно зависимости скорости кристаллизации расплавленного вещества от его химического строения свидетельствуют о том, что, по крайней мере в ароматическом ряду, симметрично построенные соединения кристаллизуются скорее. Как видно из данных, приведенных в табл. 24, медленнее всего кристаллизуются мета-дизамещенные производные бензола, быстрее — орто-производные и еще быстрее — пара-изомеры.

Значительное различие в скорости кристаллизации двух или нескольких веществ может быть в некоторых случаях использовано для отделения их друг от друга.

Таблица 24

Относительная скорость роста кристаллов дизамещеных производных бензола

(Скорость роста метаизомера равна 1)

Вещество	Расположение заместителей		
	орто	мета	пара
Дихлорбензол	3,1	1	35,7
Диоксибензол	4,2	1	15,7
Динитробензол	—	1	2,5
Бромбензойная кислота	3,2	1	—
Броманилин	—	1	33,3

Следует иметь в виду, что образование крупных, хорошо оформленных кристаллов, наблюдающееся при медленном охлаждении спокойно стоящего раствора, нередко приводит к получению менее чистого продукта, так как такие кристаллы обычно содержат включения маточного раствора. Мелкие кристаллы, получающиеся при быстром охлаждении и перемешивании раствора, гораздо чище и более однородны по форме.

СТИМУЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Нередко кристаллическое вещество не выделяется из пересыщенного раствора или же расплавленное вещество, не содержащее растворителя, не кристаллизуется при охлаждении или в других условиях опыта. В этих случаях следует внести в жидкость несколько кристаллов того же вещества, если они имеются в распоряжении экспериментатора. Таким образом, в жидкости искусственно создаются ядра кристаллизации, обладающие необходимой кристаллической формой. Этот прием обычно называют «введением затравки» или «заражением».

Часто этим способом удается разделить смесь веществ, которые иным путем плохо отделяются друг от друга. В пересыщенный раствор обоих веществ вносят кристаллик одного из компонентов смеси, в результате чего выкристаллизовывается только этот компонент, а другой остается в растворе.

Если в распоряжении экспериментатора не имеется кристаллов вещества, подвергаемого кристаллизации, то рекомендуется воспользоваться следующим приемом. Смачивают жидкостью стеклянную палочку и резко охлаждают ее, опуская в пустую пробирку, погруженную в охладительную смесь, например в смесь твердой углекислоты с ацетоном или другим растворителем. Иногда этот прием приходится повторять несколько раз,

пока в тонкой пленке жидкости на поверхности стеклянной палочки не образуются кристаллы.

Образование в жидкости ядер кристаллизации, обладающих в каждом отдельном случае определенной кристаллической формой, может оказаться следствием и случайного совпадения кристаллографических данных.

Известно, что в некоторых случаях затравку можно вводить в виде кристаллов и другого химического соединения. Так, в качестве затравки можно применять метилацетанилид для кристаллизации этилацетанилида, фенол для кристаллизации *м*-крезола и т. п.

Широко распространенный прием стимулирования кристаллизации заключается в трении стеклянной палочкой о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные частички которой могут случайно оказаться подходящими центрами кристаллизации. Такую же роль могут играть и отдельные точки на образовавшейся в результате трения шероховатой поверхности стекла.

Аналогичный способ состоит в растирании жидкого вещества в ступке или на часовом стекле в присутствии нескольких капель растворителя, обладающего по отношению к данному веществу слабой растворяющей способностью. Иногда такое растирание приходится производить очень долго.

Значение пылинок, всегда находящихся в воздухе лаборатории, очень важно для процесса кристаллизации. Нередко опытный экспериментатор, которому никак не удается вызвать кристаллизацию какой-либо жидкости, оставляет ее в открытом сосуде, например в чашке, на долгое время, рассчитывая на возможное попадание на поверхность жидкости таких пылинок, которые вызовут кристаллизацию.

В связи с этим необходимо обратить внимание на то, что кристаллизация всегда начинается от стенок сосуда и от поверхности жидкости к центру, а не наоборот. Нельзя считать причиной этого явления охлаждение внешних слоев жидкости, так как таким же образом происходит и кристаллизация вещества из пересыщенных растворов, не подвергаемых охлаждению. Кристаллизация всегда начинается на твердых поверхностях или на границе раздела фаз. Повидимому, и в этих случаях решающее значение имеют определенные твердые частички, плотно приставшие к стенкам или собирающиеся, обычно, на поверхности жидкости. Часто можно наблюдать, что после нагревания и исчезновения однажды уже образовавшихся кристаллов вторичная кристаллизация начинается в тех же точках, что и в первый раз. Это свидетельствует о наличии центров кристаллизации, не изменяющихся при полном растворении или расплавлении вещества.

Поскольку правильная ориентация молекул является необходимой предпосылкой для процесса кристаллизации, то обычно скорость кристаллизации веществ, содержащих полярные группы в молекуле, значительно увеличивается, если жидкость поместить в электрическое или магнитное поле.

Того же результата можно добиться действием рентгеновских лучей или других агентов, способствующих установлению более однородного расположения молекул в пространстве.

ДРОБНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Разделение смеси веществ нередко осуществляют посредством дробной кристаллизации, т. е. путем систематического и последовательного выделения небольших фракций кристаллов. Таким образом, в результате длительной и терпеливой работы удается получать в чистом состоянии вещества, даже трудно отделимые друг от друга.

Существуют разные приемы дробной кристаллизации:

1) последовательная перекристаллизация;
2) постепенное удаление растворителя;
3) постепенное охлаждение;
4) дробное выделение из раствора.

Способ последовательной перекристаллизации заключается в том, что вещество многократно перекристаллизовывают из чистого растворителя, а каждый маточник используют как растворитель для перекристаллизации осадка, получаемого из предыдущего маточного раствора. Распределение осадков и маточных растворов наглядно представлено на схеме, изображенной на рис. 10.

Буквой *К* обозначены получающиеся при каждой кристаллизации кристаллы, буквой *М*—маточные растворы. Все фракции кристаллов, показанные на левой стороне схемы-треугольника, перекристаллизовывают из чистого растворителя. Из каждого маточника (правая сторона схемы-треугольника) отгоняют или испаряют часть растворителя.

Таким образом, в результате последовательной дробной перекристаллизации получают ряд кристаллических осадков и маточных растворов, исследование которых позволяет судить о целесообразности дальнейшей очистки.

Другие способы дробной кристаллизации основаны на принципе постепенного изменения степени насыщенности раствора, вследствие чего получаются отдельные фракции кристаллов в порядке повышения их растворимости.

Изменение степени насыщенности раствора может быть достигнуто различными путями. Одним из обычных приемов является

постепенное удаление растворителя частичной отгонкой с последующим охлаждением остатка или же путем свободного испарения при длительном стоянии на воздухе. Если необходимо избегать влаги воздуха, испарение ведут в токе сухого воздуха или инертного газа или же помещают раствор в эксикатор над соответствующим поглотителем.

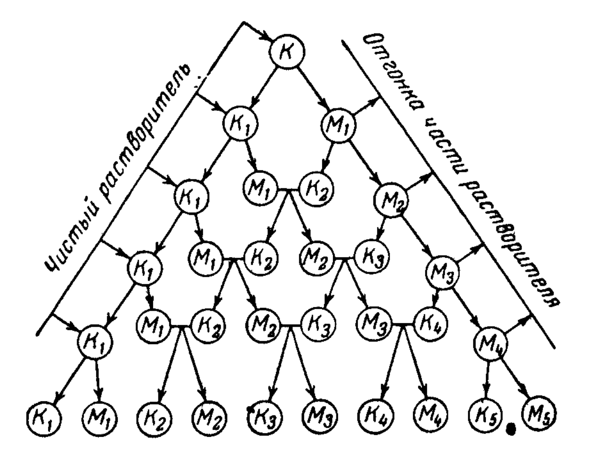


Рис. 10. Схема последовательной дробной перекристаллизации.

Аналогичного результата можно достигнуть постепенным охлаждением раствора. Так как полная кристаллизация при намеченной температуре нередко протекает довольно долго, то в этих случаях необходимо пользоваться отрегулированными термостатами или криостатами или же применять охладительные смеси (см. ниже), которые при соблюдении определенных условий дают довольно постоянную температуру.

Изменения степени насыщенности раствора также можно добиться добавлением к раствору другого растворителя, смешивающегося с первым, но обладающего плохой растворяющей способностью.

После прибавления «плохого» растворителя смесь нагревают для растворения выпавшего осадка, который затем выкристаллизовывается при охлаждении. В качестве такого растворителя чаще всего пользуются водой для растворов в спирте, ацетоне, уксусной кислоте или же петролейным эфиром или бензином для большинства других органических растворителей.

Здесь следует упомянуть о возможности дробного разделения преимущественно низкоплавких веществ путем их постепенного расплавления, хотя этот способ по своему принципу является

противоположным способу дробной кристаллизации. Массу, закристаллизовавшуюся при охлаждении, по возможности измельчают и помещают в воронку с пористой пластинкой при определенной температуре. Часть вещества расплавляется и стекает самопроизвольно (или отсасывается) в приемник. Затем меняют приемник и дают температуре несколько повыситься. Так повторяют до тех пор, пока оставшееся на воронке вещество расплавится полностью при постоянной температуре.

Аналогичный прием часто применяют в лаборатории для получения ледяной уксусной кислоты (см. гл. II, стр. 33).

ВЫСАЛИВАНИЕ

Многие органические вещества легко растворяются в воде, но плохо растворимы в концентрированных растворах солей. На этом основано высаливание, т. е. способ выделения органических веществ из водных растворов после прибавления какой-либо сухой соли или ее водного раствора.

Во многих случаях высаливание солей органических кислот, например мыл, солей ароматических сульфокислот, красителей и др., основано на принципе повышения концентрации одноименных ионов и может быть осуществлено при помощи не только солей, но и едких щелочей.

Большинство белков выделяется из водных растворов солями щелочных или щелочноземельных металлов, не подвергаясь при этом денатурации. Так как многие белки по-разному относятся к различным высаливающим средствам (солям), то таким путем часто удается их разделять. Для высаливания белков применяют хлористый натрий, сернокислый натрий, уксуснокислый натрий, уксуснокислый калий, сернокислый магний, азотнокислый кальций, сернокислый аммоний, сернокислый цинк и другие соли. Некоторые из них осаждают белки, даже будучи прибавлены к раствору в небольшом количестве, что может быть с успехом использовано для дробного выделения белков.

ОХЛАДИТLЛЬНЫЕ СМЕСИ

Как уже указывалось выше, при кристаллизации во многих случаях необходимо выдерживать жидкость при определенной, достаточно низкой температуре в течение долгого времени. Для этой цели можно пользоваться охладительными смесями (табл. 25—28).

Следует иметь в виду, что при применении солевых охладительных смесей для достижения указанной в таблицах температуры соли должны быть тщательно растерты в порошок и вся смесь хорошо перемешана.

Таблица 25

Охладительные смеси, состоящие из одной соли и воды (снега)

Соль	Количество соли в г	Темература в °С: воды (начальная)	охладительной смеси	Соль	Количество соли в г	Температура в °С: воды (начальная)	охладительной смеси
K_2SO_4	12 на 100 г воды	+14,7	+11,7	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	167 на 100 г воды	+10,0	—15,0
NaCl	36 »	+12,6	+10,1	NH_4CNS	133 »	+13,2	—18,0
$(NH_4)_2SO_4$	75 »	+13,2	+6,8	KCNS	150 »	+10,8	—23,7
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	20 »	+12,5	+5,7	KCl	30 на 100 г снега	—1	—11,1
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	85 »	+11,1	+3,1	NH_4Cl	25 »	—1	—15,4
KNO_3	16 »	+13,2	+3,0	NH_4NO_3	45 »	—1	—16,7
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	40 »	+10,7	+1,6	$NaNO_3$	50 »	—1	—17,7
KCl	30 »	+13,2	+0,6	NaCl	33 »	—1	—21,3
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	85 »	+10,7	—4,7	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	204 »	0	—19,7
NH_4Cl	30 »	+13,3	—5,1	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	164 »	0	—39,0
$NaNO_3$	75 »	+13,2	—5,3	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	143 »	0	—54,9
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	110 »	+10,7	—8,0	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	124 »	0	—40,3
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	250 »	+10,8	—12,4	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	81 »	0	—21,5
NH_4NO_3	60 »	+13,6	—13,6	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	41 »	0	— 9,0
				$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	20 »	0	— 4,0

Таблица 26

Охладительные смеси, состоящие из двух солей и воды (снега)

Соли и их количества в г				Температура в °C		Соли и их количества в г				Температура в °C	
				начальная	охладительной смеси					начальная	охладительной смеси
на 100 г воды											
NH_4Cl	31	KNO_3	20	+20	−7,2	NH_4CNS	67	KNO_3	9	0	−28,2
NH_4Cl	26	KNO_3	14	0	−17,8	NH_4CNS	84	$NaNO_3$	60	+20	−16,0
NH_4Cl	24	$NaNO_3$	53	+20	−5,8	NH_4CNS	57	$NaNO_3$	57	0	−29,8
NH_4Cl	18	$NaNO_3$	43	0	−22,4	NH_4NO_3	54	NH_4CNS	83	+20	−19,6
NH_4NO_3	79	$NaNO_3$	61	+20	−14,0	NH_4NO_3	32	NH_4CNS	59	0	−30,6
NH_4NO_3	52	$NaNO_3$	55	0	−25,8	NH_4NO_3	13	$KCNS$	146	+20	−19,2
NH_4CNS	89	KNO_3	18	+20	−17,2	NH_4NO_3	5	$KCNS$	113	0	−32,4
на 100 г снега											
NH_4Cl	26	KNO_3	13,5	—	−17,8	KNO_3	2	$KCNS$	112	—	−34,1
NH_4Cl	20	$NaCl$	40	—	−30,0	NH_4CNS	39,5	$NaNO_3$	54,4	—	−37,4
NH_4NO_3	32	NH_4CNS	59	—	−30,6	NH_4NO_3	42	$NaCl$	42	—	−40,0
NH_4Cl	13	$NaNO_3$	37,5	—	−30,7						

Таблица 27

Охладительные смеси, состоящие из кислоты и снега

Кислота	Количество кислоты в г на 100 г снега	Температура в °C: начальная	Температура в °C: охладительной смеси
HCl (уд. вес 1,18)	100	0	−37,5
HNO_3 (уд. вес 1,4)	50	0	−56
H_2SO_4 (66,1%-ная)	91	−1	−37
H_2SO_4 (66,1%-ная)	39	−1	−30
H_2SO_4 (66,1%-ная)	23	−1	−25
H_2SO_4 (66,1%-ная)	13	−1	−20
H_2SO_4 (66,1%-ная)	8	−1	−16

Таблица 28

Разные охладительные смеси

Компоненты	Количество в г	Температура в °C: начальная	Температура в °C: охладительной смеси	Компоненты	Количество в г	Температура в °C: начальная	Температура в °C: охладительной смеси
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	125	+10	−18	Спирт этиловый	—	—	−72
H_2SO_4 (1 : 1)	100			CO_2 тверд.	—	—	
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	150	+10	−20	Хлороформ	—	—	−77
HNO_3 (2 : 1)	100			CO_2 тверд.	—	—	
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	160	+10	−22	Эфир этиловый	—	—	−77
HCl конц.	100			CO_2 тверд	—	—	
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	120	+10	−28	SO_2 жидк.	—	—	−82
NH_4NO_3	100			CO_2 тверд.	—	—	
HNO_3 (2 : 1)	100						
Спирт этиловый	77	0	−30				
Снег	73						

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 137.

Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ, Укр., 1935, стр. 21, 38.

Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. I, стр. 74.

ГЛАВА IV

ФИЛЬТРОВАНИЕ

Для отделения твердой фазы от жидкой или газообразной обычно пользуются фильтрованием. Менее полно удается осуществить отделение жидкости от осадка путем декантации. Впрочем, применение декантации позволяет лучше промыть осадок, так как при промывании на фильтре в толще осадка часто образуются каналы, по которым протекает главная масса промывной жидкости. Поэтому целесообразно использовать, если возможно, оба приема, а именно, сначала отделить жидкую фазу и промыть несколько раз осадок декантацией, а затем уже применить фильтрование или, что еще лучше, фильтрование с отсасыванием. Применение декантации, требующей, как правило, большого количества промывной жидкости, ограничивается тяжелыми, легко оседающими осадками, плохо растворимыми в жидкости, и чаще встречается при проведении работ по неорганической или аналитической химии.

На эффективность фильтрования, которая характеризуется скоростью фильтрования и полнотой отделения осадка от жидкой фазы, влияют прежде всего следующие факторы:

1) размер пор фильтра;
2) соотношение между размерами пор фильтра и размерами частиц осадка;
3) величина фильтрующей поверхности;
4) характер осадка;
5) разность давлений на обе стороны фильтрующей поверхности;
6) вязкость жидкой фазы.

Правильный подбор фильтрующего материала и условий процесса фильтрования позволяет использовать все благоприятно действующие факторы и обеспечить успешный результат.

ФИЛЬТРУЮЩИЕ СРЕДСТВА

В лабораториях чаще всего применяют уже готовые фильтрующие материалы: бумагу, ткани, пористое стекло и т. п., но в ряде случаев бывает необходимо приготовить фильтр самому. Обычно для этой цели пользуются заранее подготовленными волокнистыми материалами, например целлюлозной или асбестовой массой, из которых перед фильтрованием получают путем уплотнения фильтры нужного качества. Значительно реже в качестве фильтров применяют сыпучие вещества, кварцевый песок, карборунд с

зернами различного размера и т. п., хотя такие фильтры нередко представляют значительные преимущества (стр. 80). Недостатками фильтров из сыпучих материалов являются их подвижность и необходимость дополнительной очистки вещества от крупинок фильтрующего материала. Поэтому такого рода фильтрами целесообразно пользоваться лишь в тех случаях, когда целью фильтрования является получение прозрачного фильтрата, а не чистого осадка.

Пригодность того или иного фильтрующего материала определяется его химической индиферентностью по отношению к данной среде, а также величиной пор сравнительно с величиной частиц отделяемого осадка. При наличии слишком крупных пор осадок может проходить через фильтр, тогда как слишком мелкие поры значительно снижают скорость фильтрования. Желательно, чтобы поры фильтра были меньше самых мелких частиц отфильтровываемого осадка. Тогда поры фильтра не будут закупориваться частицами осадка и наблюдающееся обычно уменьшение скорости фильтрования должно быть отнесено только за счет уплотнения вещества на фильтре.

Принято считать, что коллоидные частицы имеют размеры от 1 до 100 mμ ($1 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *мм*); частицы большего размера могут быть отделены от жидкой фазы при помощи обычных фильтрующих средств, а системы, в которых взвешенные частицы обладают величиной меньше 1 mμ и находятся в состоянии молекулярного раздробления, относятся к истинным растворам. Правда, указанному определению нельзя придавать абсолютного значения, но в грубом приближении такая классификация все же отражает истинную картину.

Поскольку размер пор фильтра является одним из наиболее существенных показателей, определяющих эффективность фильтрования, полезно иметь представление об этой важной характеристике применяемых фильтрующих средств. Размер пор различных фильтрующих материалов приведен в табл. 29.

Таблица 29

Размер пор различных фильтрующих материалов

Фильтрующий материал	Размер пор в μ
Волосяные сита	33
Стеклянные пористые фильтры	100—5
Фильтровальная бумага обыкновенная	5—2
» » плотная	1,7—0,8
Фарфоровые или глиняные фильтры	0,5—0,2
Пергамент	0,026—0,021
Ультрафильтры	0,005—0,001

Влияние величины фильтрующей поверхности на скорость фильтрования ясно и не требует доказательств. Однако на практике часто на это обстоятельство не обращают достаточного внимания. Обычно при фильтровании с отсасыванием пользуются фарфоровыми воронками для отсасывания или перфорированными фарфоровыми пластинками, применяя в качестве фильтрующего материала тонкий слой фильтровальной бумаги, ткани и т. п. При этом фильтрование происходит почти исключительно в тех участках бумаги, которые непосредственно прилегают к отверстиям дна воронки или пластинки, что можно ясно видеть при отфильтровывании относительно небольшого количества какого-либо мелкого зернистого осадка; в начале фильтрования вещество всегда собирается на бумаге в виде небольших бугорков только над отверстиями.

Таким образом, если воронка диаметром 65 *мм* имеет 90 отверстий диаметром 1,2 *мм*, то в этом случае при фильтровании используется всего лишь $^1/_{33}$ часть поверхности фильтрующего материала. Поэтому при применении приборов со сравнительно редким расположением отверстий целесообразнее работать с фильтрующим материалом достаточной толщины, чтобы использовать всю его поверхность (рис. 11). Увеличение сопротивления

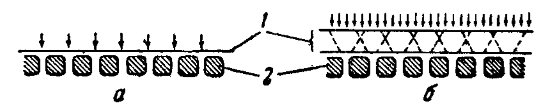


Рис. 11. Значение тонкого (*а*) и толстого (*б*) фильтрующего слоя для использования фильтрующей поверхности:

1—фильтрующий слой; *2*—пластинка с отверстиями.

в этих случаях оказывается значительно меньшим, чем увеличение полезной площади фильтрования. Для увеличения толщины фильтрующего слоя также можно применить более рыхлый материал, покрыв его тонким фильтром с порами нужного размера.

Наиболее употребительным в лаборатории фильтрующим материалом является *фильтровальная бумага*. Имеются различные сорта фильтровальной бумаги, отличающиеся по качеству, плотности, степени зольности (фильтры для аналитических целей) и т. п. Для фильтрования в обыкновенных конических воронках фильтровальную бумагу складывают в гладкие или складчатые фильтры.

Гладкий фильтр, будучи помещен в воронку, должен плотно прилегать к ее стенкам, во всяком случае в своей верхней части. Для этого рекомендуется при складывании фильтра во второй раз

сгибать полуокружность не по средней линии, а по близкой к ней параллельной линии, как показано на рис. 12,*а*, и для получения фильтра раскрывать больший конус. Иногда приходится пользоваться воронками, развернутыми под неправильным углом,

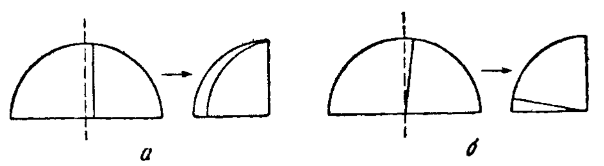


Рис. 12. Способы складывания гладких бумажных фильтров:

а—для воронок с углом, равным 60°; *б*—для воронок с углом, не равным 60°.

т. е. под углом бóльшим или меньшим 60°. В этих случаях для приготовления гладкого фильтра следует складывать фильтровальную бумагу во второй раз не под прямым углом, а как показано на рис. 12,*б*, и раскрывать больший или меньший конус в зависимости от необходимости.

Предложено много различных способов складывания бумаги при приготовлении складчатых фильтров. Поскольку на практике все складчатые фильтры дают примерно одинаковый эффект, то заслуживает внимания лишь тот способ, который позволяет затрачивать на складывание фильтра наименьшее количество времени.

Часто рекомендуют применять складчатый фильтр довольно сложного типа, изображенный в сложенном виде на рис. 13,*а*.

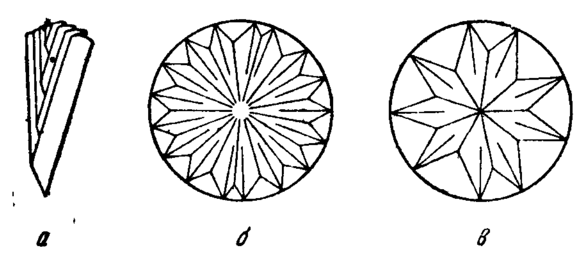


Рис. 13. Типы складчатых фильтров:

а—из квадратного куска бумаги; *б*—в $^1/_{12}$ часть круга; *в*—в $^1/_{16}$ часть круга.

Такой фильтр складывают не из круглого, а из квадратного куска бумаги, вследствие чего фильтрующая поверхность его соответственно больше. Однако, не говоря уже о сложности его изготовления, этот фильтр обладает другим важным недостатком,

который сводит на-нет кажущееся преимущество его большей фильтрующей поверхности. При фильтровании сходящиеся ребра этого фильтра, прилегая к стеклу воронки, образуют «карманы», в которых собирается фильтрующаяся жидкость, что, естественно, уменьшает полезную площадь фильтрующей поверхности.

Обыкновенный складчатый фильтр (рис. 13,*б*, вид сверху, в воронке) сделать проще, но еще быстрее можно сложить фильтр не в $^1/_{32}$, а в $^1/_{16}$ круга (рис. 13,*в*, вид сверху, в воронке), обладающий такой же эффективностью.

Часто в качестве фильтрующего материала, особенно при фильтровании с отсасыванием, пользуются тканями. Обычной заменой фильтровальной бумаги является *хлопчатобумажная ткань* достаточной плотности. *Шерстяную ткань*, а также *войлок* применяют для фильтрования сильно кислых растворов, по отношению к которым шерсть относительно устойчива. Для этой же цели особенно удобны *стеклянные ткани*, но они имеют сравнительно большие поры и пригодны обычно лишь для отделения грубых осадков.

Для отделения трудно фильтрующихся, мажущихся осадков нередко применяют волокнистые массы, которые можно уплотнить на воронке для отсасывания и получить таким образом фильтрующий слой любой толщины. В некоторых случаях для облегчения фильтрования такую массу вносят непосредственно в жидкость с осадком. Тогда волокнистая масса служит как бы наполнителем, препятствуя осадку слеживаться и забивать фильтр. В качестве наполнителей применяют также и сыпучие вещества, например уголь, песок, кизельгур и т. п.

Вату чаще всего применяют для фильтрования газов. При фильтровании небольших количеств жидкости без отсасывания целесообразно фильтровать через небольшой ватный тампон, вложенный в узкую часть воронки, и по окончании фильтрования выдавить впитавшуюся в вату жидкость, закрывая отверстие воронки ладонью и слегка надавливая на нее. При фильтровании с отсасыванием вату, смоченную растворителем, помещают ровным слоем на дно воронки для отсасывания и прижимают сверху перфорированной фарфоровой пластинкой, чтобы при наливании в воронку фильтруемой жидкости вата не разбухала.

Целлюлозную массу получают размешиванием мелко нарезанной фильтровальной бумаги с разбавленной азотной кислотой (1 : 4). Образовавшуюся однородную кашицеобразную массу промывают водой до полного исчезновения кислой реакции.

Для приготовления *асбестовой массы* растертый в ступке с концентрированной соляной кислотой асбест кипятят, затем массу разбавляют водой, промывают до исчезновения кислой реакции, после чего асбест отсасывают и прокаливают до постоянного веса. Прокаленный асбест взбалтывают с водой до получения однородной кашицеобразной массы, которая не должна давать щелочной реакции на фенолфталеин.

Следует иметь в виду, что при фильтровании с применением волокнистых масс или наполнителей может происходить адсорбция вещества из раствора на поверхности этих фильтрующих или вспомогательных средств.

Чрезвычайно удобны в лабораторной практике воронки, тигли и газовые фильтры *с впаянной пластинкой из пористого стекла*. Такие пластинки, получаемые частичным сплавлением измельченного и просеянного стекла, характеризуются различной величиной пор, что обозначается соответствующими номерами фильтра:

№ фильтра	Размер пор
1	от 120 до 100 μ
2	» 50 » 40 μ
3	» 30 » 20 μ
4	» 10 » 5 μ

Такие фильтры устойчивы по отношению ко всем органическим и неорганическим кислотам за исключением плавиковой кислоты и достаточно стойки к действию щелочей на холоду.

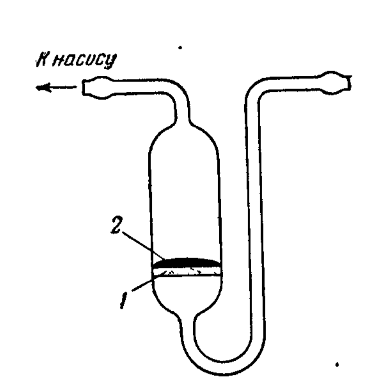


Рис. 14. Предохранительный клапан к водоструйному насосу:

1 — пористый стеклянный фильтр № 4; 2—слой ртути.

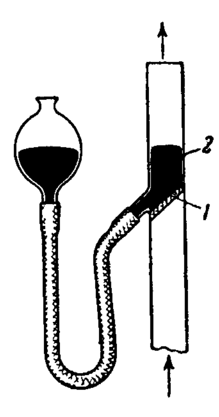


Рис. 15. Газовый кран:

1—стеклянный фильтр № 4; 2—ртуть.

Мелкопористые стеклянные фильтры обладают довольно большим сопротивлением. Через такие фильтры газы проходят относительно легко, тогда как жидкости, в особенности жидкости малоподвижные, вязкие, фильтруются даже при отсасывании

очень медленно. Поэтому такие фильтрующие пластинки, покрытые слоем ртути, могут быть использованы в качестве предохранительных клапанов у водоструйных насосов (рис. 14) или же вместо обыкновенных односторонних газовых кранов (рис. 15).

В качестве еще более мелкопористых фильтрующих материалов применяют обожженную глину или *неглазированный фарфор*. Обычно для этой цели пользуются фарфоровыми тиглями с неглазированным дном.

Для фильтрования коллоидных растворов, содержащих частицы еще меньшей величины, пользуются специальными ультрафильтрами, поры которых обычно меньше 0,2—0,1 μ. Более подробно об ультрафильтровании см. стр. 79.

ФИЛЬТРОВАНИЕ ПРИ ОБЫКНОВЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Как уже отмечалось, фильтрование происходит только при наличии разности давлений на обе стороны фильтрующей поверхности. Фильтрованием при обыкновенном давлении называют процесс, в котором жидкость проходит через фильтрующий материал только под давлением столба фильтруемой жидкости и в ряде случаев при слабом отсасывании, происходящем в результате стекания фильтрата, заполняющего трубку воронки. Последнее можно наблюдать только при применении гладких фильтров, плотно прилегающих, по крайней мере в верхней части, к стенкам воронки.

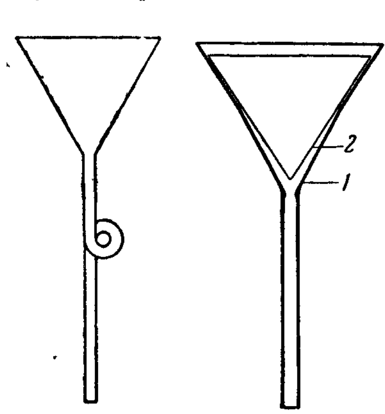


Рис. 16. Воронка с жидкостным затвором.

Рис. 17. Воронка с меньшим углом нижней части конуса: 1—воронка; 2—фильтр.

Для ускорения фильтрования через гладкий фильтр необходимо, чтобы трубка воронки была длиннее обычной. Чтобы обеспечить заполнение трубки фильтратом, в верхней ее части должно быть небольшое сужение с просветом не более $^1/_{12}$ верхнего диаметра воронки; конец трубки должен быть не скошен, а обрезан и оплавлен. Также можно пользоваться воронкой, трубка которой согнута в петлю: таким образом при фильтровании образуется жидкостный затвор (рис. 16). При соблюдении этих условий процесс фильтрования может быть ускорен в несколько раз. Коническая часть воронки обычно имеет угол в 60°. Однако с целью лучшего использования бумажного фильтра целесообразно применять воронки, у которых верхняя часть конуса развернута под углом 60° (чтобы достигнуть полного прилегания фильтра к стенкам), а нижняя имеет меньший угол (рис. 17) или же ребристую поверхность.

При применении складчатых фильтров форма воронки, естественно, не имеет значения.

Фильтрование горячей жидкости бывает необходимо при перекристаллизации, а также в тех случаях, когда при комнатной температуре жидкость обладает заметной вязкостью и фильтруется слишком медленно. При «горячем фильтровании» легко фильтрующейся жидкости можно обойтись и без внешнего обогревания воронки, так как жидкость не будет долго задерживаться в фильтре и не успеет охладиться. Однако обычно для этой цели пользуются специальными воронками для горячего фильтрования, часто с электрическим обогревом (рис. 18, *а* и *б*). Удобно также обогревать воронку змеевиком (рис. 18, *в*), через который пропускают пар или жидкость, нагретую до определенной температуры; рекомендуется применять змеевик из свинцовой трубки, так как его можно подогнать к стеклянной воронке любой формы.

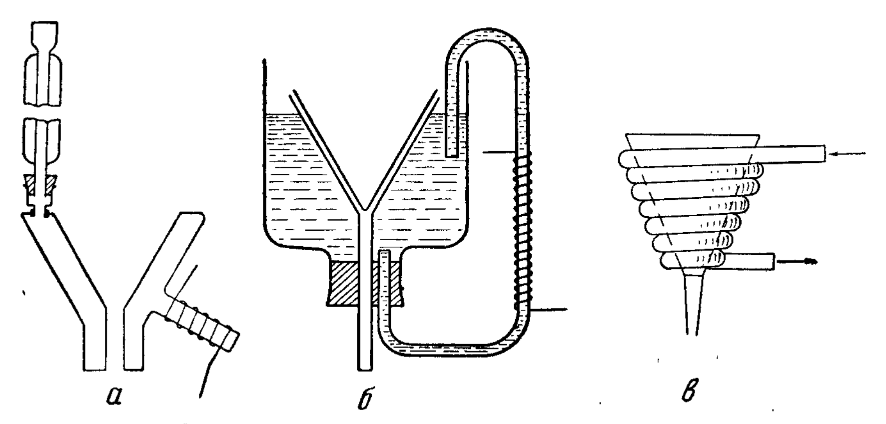


Рис. 18. Воронки для горячего фильтрования:
а—воронка, обогреваемая кипящей жидкостью; *б*—воронка, обогреваемая путем циркуляции горячей жидкости; *в*—воронка, обогреваемая змеевиком.

Для фильтрования жидкостей, охлажденных ниже комнатной температуры, часто пользуются воронками с приспособлением для внешнего охлаждения, как это, например, изображено на рис. 19. В случае отсасывания с охлаждением вместо обыкновенной воронки, показанной на рисунке, применяют фарфоровую воронку для отсасывания или воронку со стеклянным пористым фильтром.

В случае необходимости фильтровать при очень низкой температуре, иногда целесообразно помещать на фильтр, находящийся в воронке, слой твердой углекислоты, причем таким образом одновременно обеспечивается и фильтрование в атмосфере инертного газа.

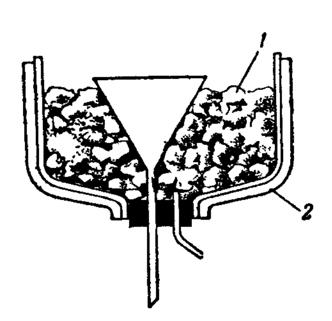


Рис. 19. Воронка для фильтрования при охлаждении:

1 — охлаждающая смесь (лед или снег); 2—войлок.

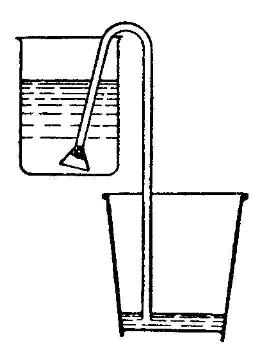


Рис. 20. Обратное фильтрование с фильтром, погруженным в жидкость.

В некоторых случаях удобно применять обратный способ отделения осадка от жидкой фазы: в фильтруемую жидкость погружают трубку, конец которой обернут фильтрующим материалом, или же воронку с ватным тампоном или со стеклянной пористой пластинкой (рис. 20).

Такой прием позволяет фильтровать большие объемы жидкости через воронки малого размера без постоянного наблюдения за процессом.

Применение обратного фильтрования дает возможность сочетать промывание осадка декантацией с фильтрованием. Кроме того, удобство этого способа состоит в том, что таким образом можно осуществлять фильтрование горячих или охлажденных жидкостей, не применяя специальных приспособлений для нагревания или охлаждения воронки с фильтром. Скорость фильтрования можно регулировать, изменяя длину нисходящего колена сифонной трубки.

Для фильтрования больших объемов жидкости целесообразно пользоваться простыми приборами, автоматически регулирующими приток жидкости в воронку, чем достигается непрерывность процесса.

Некоторые приборы, предназначенные для этой цели, изображены на рис. 21.

Длительное промывание вещества, находящегося на фильтре, требует постоянного доливания промывной жидкости в воронку.

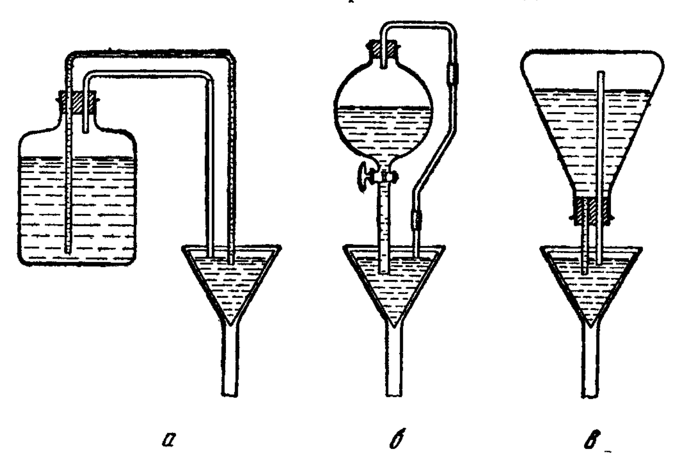


Рис. 21. Приборы для непрерывного фильтрования:

а—с бутылью и сифоном; *б*—с делительной воронкой; *в*—с перевернутой конической колбой.

При помощи простого прибора (рис. 22), который можно легко изготовить в лаборатории, промывная жидкость периодически наполняет фильтр в воронке. Во избежание переполнения фильтра необходимо отрегулировать прибор так, чтобы скорость прибавления промывной жидкости не превышала скорости истечения фильтрата. Емкость фильтра должна соответствовать объему жидкости, находящейся в той части прибора, которая выделена на рисунке пунктирными линиями.

Если жидкость или осадок неустойчивы по отношению к влаге или к кислороду воздуха, то фильтрование необходимо проводить в атмосфере сухого воздуха или инертного газа. Для этой цели удобно воспользоваться прибором, изображенным на рис. 23. Если же в этих условиях фильтрование протекает слишком медленно вследствие малой поверхности фильтрования, то проще всего фильтровать через складчатый фильтр, поместив воронку вместе с колбой под стеклянный колокол, через который пропускают инертный или сухой газ. В случае необходимости можно поместить под колокол некоторое количество твердой углекислоты.

Удобный и простой прибор для фильтрования без доступа воздуха состоит из двух склянок *1* и *5*, соединенных одной пробкой *3* (рис. 24). В пробке имеются два отверстия, через которые проходят соединительная трубка *2* и воронка с фильтрующим материалом *4*. В склянку *1* наливают жидкость, подлежащую фильтрованию, закрывают ее пробкой со склянкой *5* и затем переворачивают прибор, как показано на рисунке.

Следует упомянуть и такой способ отделения кристаллов от жидкой фазы, как отжимание на обожженной пористой глине или аналогичном материале. Этим способом пользуются в случае относительно небольшого количества вещества и вязкой жидкой фазы, которой можно пренебречь. Всасывание жидкости обусловлено капиллярными силами вследствие наличия пор (каналов) в обожженной глине. Если частично закристаллизовавшуюся вязкую смесь нанести на кусок пористой глиняной тарелки, то через некоторое время (в зависимости от пористости глины, вязкости жидкости и т. п.) жидкость полностью впитается в глину, а на поверхности останется довольно чистое твердое вещество.

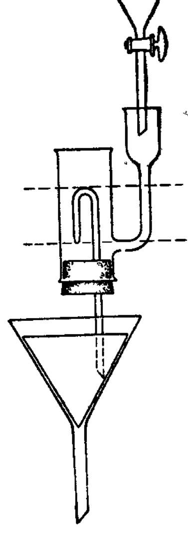


Рис. 22. Прибор для непрерывного периодического промывания осадка.

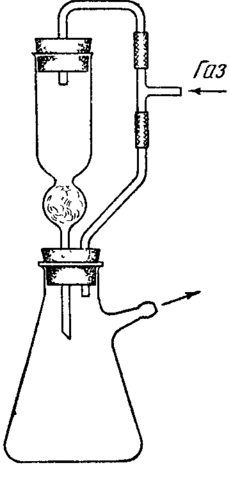


Рис. 23. Прибор для фильтрования в атмосфере инертного газа.

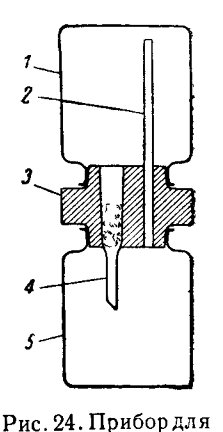


Рис. 24. Прибор для фильтрования без доступа воздуха: 1, 5—склянки; 2—соединительная трубка; 3—пробка; 4—воронка с фильтрующим материалом.

Для ускорения всасывания жидкости в пористый материал иногда целесообразно поместить глиняную пластинку с нанесенной на нее смесью в закрытый сосуд, например в эксикатор, на дне которого находится небольшое количество растворителя, входящего в состав отделяемой жидкой фазы.

Если оказывается необходимым использовать в работе и впитавшуюся в глину жидкую часть смеси, то пористый материал следует тщательно растереть в ступке и извлечь из него вещество соответствующим растворителем.

ФИЛЬТРОВАНИЕ С ОТСАСЫВАНИЕМ И ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Для ускорения процесса фильтрования можно создать разрежение в приемнике, который герметически соединен с воронкой, увеличив тем самым разность давлений на обе стороны фильтра. Фильтрование с отсасыванием является широко распространенным приемом в лабораторной практике. Однако в некоторых случаях отсасывание приводит к закупориванию пор фильтра осадком, и оказывается более целесообразным осуществлять фильтрование без применения вакуума.

Для фильтрования с отсасыванием легко приспособить обыкновенную коническую стеклянную воронку. С этой целью в воронку сначала вкладывают специальный перфорированный фарфоровый или платиновый конус, а затем гладкий фильтр так, чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки. Если вместо конуса пользоваться перфорированной пластинкой, то в этом случае в качестве фильтра применяют кружок из фильтровальной бумаги, как и при фильтровании с помощью фарфоровой воронки для отсасывания.

Для фильтрования малых количеств легко отфильтровывающихся осадков часто пользуются обыкновенной воронкой со стеклянным «гвоздиком» (рис. 25), покрытым кружком фильтровальной бумаги. Удобство этого способа состоит в возможности быстро подобрать воронку нужной величины и собрать осадок на небольшой поверхности фильтра. Однако следует помнить, что фильтрование на «гвоздике» допустимо только для очень легко фильтрующихся жидкостей, так как фильтрующая поверхность в данном случае почти исключительно ограничена щелью между «гвоздиком» и стенками воронки.

Применение воронок с пористыми стеклянными пластинками (см. стр. 71) представляет большие преимущества при фильтровании с отсасыванием вследствие химической инертности фильтрующего материала и возможности выбора фильтра с желательным размером пор. Фильтрующую поверхность пористой пластинки можно использовать как таковую или же покрыть ее кружком фильтровальной бумаги.

Чтобы избежать необходимости подбирать резиновые пробки к горлу колбы для отсасывания, целесообразно пользоваться такими колбами, горло которых имеет сверху горизонтальный шлиф. Воронку вставляют в отверстие куска толстой резиновой пластины (или большой резиновой пробки), которую накладывают на слегка смазанный вазелином шлиф (рис. 26). Таким образом обеспечивается герметичность, вполне достаточная для образования вакуума. Фильтрование через такую воронку с резиновой пластиной можно осуществлять, пользуясь колбой для отсасывания любого размера, независимо от диаметра ее отверстия, если только на горле такой колбы есть горизонтальный шлиф.

Для отсасывания в атмосфере инертного газа или сухого воздуха можно пользоваться прибором, аналогичным тому, который изображен на рис. 23, с той лишь разницей, что фильтрование осуществляют через воронку для отсасывания, а трубка, подводящая газ в колбу для отсасывания, должна быть снабжена краном или зажимом.

В некоторых случаях можно сочетать фильтрование при отсасывании с обратным фильтрованием (стр. 74); для этого длинное колено сифонной трубки присоединяют к колбе для отсасывания, в которой создают вакуум.

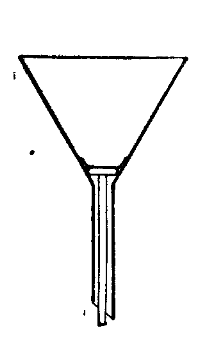


Рис. 25. Воронка со стеклянным «гвоздиком».

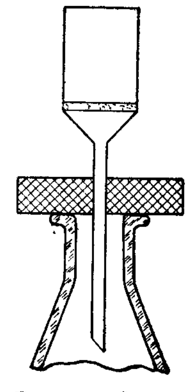


Рис. 26. Соединение воронки при помощи резиновой пластины с колбой для отсасывания.

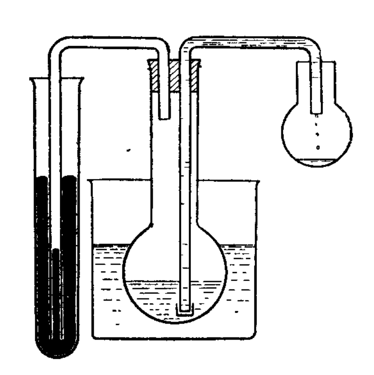


Рис. 27. Фильтрование горячего раствора под давлением паров растворителя.

Фильтрование с отсасыванием имеет и свои серьезные недостатки. При фильтровании раствора твердого вещества в летучем растворителе (или нагретого раствора) на нижней поверхности фильтра энергично испаряется растворитель, вследствие чего происходят сильное охлаждение и кристаллизация в порах фильтра. В результате процесс фильтрования резко замедляется, а иногда и вовсе прекращается. В таких случаях можно вести фильтрование при очень слабом разрежении, но, следовательно, в известной степени лишаться тех преимуществ, которые представляет фильтрование с отсасыванием.

Чтобы избежать этих неудобств, можно рекомендовать фильтрование под давлением. Стеклянная химическая посуда, предназначенная для работы в вакууме, свободно выдерживает давление изнутри до 1 *ати*, и таким образом в этом случае можно сохранить такую же разность давлений на обе стороны фильтра, как и при фильтровании с отсасыванием. Но так как стеклянная посуда может иметь дефекты, которые трудно заранее обнаружить, необходимо принимать меры предосторожности и во всяком случае надевать предохранительные очки. Трубка, по которой поступает газ, находящийся под давлением, должна быть соединена при помощи тройника с предохранительным ртутным затвором. Регулируя высоту столба ртути, можно работать с любым желаемым давлением в допустимых пределах.

При фильтровании горячих растворов необходимое давление может быть создано за счет давления пара растворителя при данной температуре. Для этого используют принцип обратного фильтрования, закрывая колбу пробкой, через которую проходит трубка с фильтрующим материалом (рис. 27). Применение предохранительного затвора, а также других мер предосторожности, разумеется, и в этом случае необходимо.

УЛЬТРАФИЛЬТРОВАНИЕ

Для отделения от жидкой фазы коллоидных частиц, которые обладают размером в среднем от 1 до 100 mμ, применяют ультрафильтры с очень малой величиной пор. Фильтр, задерживающий гемоглобин при фильтровании его 1%-ного раствора, обычно, пригоден для большинства работ в органической лаборатории. Такой фильтр имеет поры размерами в среднем 30—36 mμ, и может быть применен не только для ультрафильтрования, но и для отделения более грубых студенистых или мажущихся осадков. Такого рода осадки, к которым, например, относятся многие гидраты окисей металлов, легче отфильтровываются при применении ультрафильтров.

Пользуясь набором ультрафильтров с разными размерами пор, можно не только отделять от жидкости коллоидные частицы определенной величины, но и осуществлять дробное разделение коллоидов, если только частицы каждого из разделяемых коллоидов имеют примерно одинаковые размеры. Кроме того, применение набора ультрафильтров с различной величиной пор может быть использовано и для другой цели, а именно, для определения величины частиц какого-либо коллоидного вещества. Зная средние размеры пор двух ультрафильтров, один из которых задерживает частицы данного вещества, а другой пропускает их, можно иметь приблизительное суждение о средней величине этих частиц.

При ультрафильтровании чаще всего применяют фильтры, приготовленные из целлюлозы, эфиров целлюлозы, желатины, пергамента; имеются указания на целесообразность приготовления ультрафильтров из некоторых сыпучих материалов.

Ультрафильтр из нитроцеллюлозы легко приготовить следующим образом. Влажную фильтровальную бумагу покрывают

один или два раза слоем 4%-ного раствора коллодия, дают фильтру слегка подсохнуть и промывают водой. Фильтрование через такой фильтр идет довольно быстро, что объясняется особой структурой коллодийной пленки, которая образуется при одностороннем контакте коллодия с водой. Значительное увеличение скорости фильтрования достигается прибавлением к спирто-эфирному раствору коллодия небольшого количества (0,5%) ледяной уксусной кислоты.

Хорошие нитроцеллюлозные фильтры можно приготовить, пользуясь 10%-ным раствором коллоксилина в ледяной уксусной кислоте, содержащей 2% уксуснокислого калия. В зависимости от желаемой плотности фильтра этот раствор разбавляют ледяной уксусной кислотой до нужной концентрации. Бумажный фильтр хорошо пропитывают ледяной уксусной кислотой, потом погружают его в раствор коллодия, вынимают и дают стечь избытку раствора, так чтобы на бумаге получился слой коллодия равномерной толщины. Затем фильтр погружают в воду и оставляют в проточной воде на 1 день.

Ультрафильтры можно также приготовлять, покрывая слоем коллодия пористые стеклянные пластинки непосредственно на воронке.

Ультрафильтры из желатины готовят пропитыванием фильтровальной бумаги 5—10%-ным раствором желатины при 40° в течение 10 мин., после чего в течение 30—45 мин. бумагу обрабатывают 4%-ным раствором формалина и промывают в проточной воде. Во избежание появления плесени к воде, в которой хранятся фильтры, добавляют каплю хлороформа или же погружают в воду медную пластинку или стружку.

Приготовленные указанными способами ультрафильтры могут быть использованы и для фильтрования растворов в некоторых органических растворителях. Для этого воду из фильтра вытесняют спиртом, а затем бензолом или другим подходящим растворителем. Следует помнить, что фильтрами из нитроцеллюлозы нельзя пользоваться для фильтрования растворов в эфире, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, уксусноэтиловом эфире, так как эти растворители растворяют нитроцеллюлозу или вызывают ее набухание. Нитроцеллюлозные фильтры устойчивы по отношению к кислотам, разбавленным щелочам, а также к бензолу, толуолу, четыреххлористому углероду, хлороформу, сероуглероду.

Весьма удобными для ультрафильтрования являются так называемые суспензионные ультрафильтры. Такие фильтры получаются в результате оседания суспензий химически инертных сыпучих материалов с образованием фильтрующего слоя с определенным размером пор. В качестве фильтрующего материала для этой цели рекомендуют, например, карборунд, который практически не взаимодействует с различными агрессивными химическими ве-

ществами (кроме плавиковой кислоты) и, кроме того, не адсорбирует коллоидные частицы.

Карборунд, предназначенный для приготовления такого рода фильтров, растирают, просеивают и взмучивают в воде. Затем путем многократной дробной декантации получают суспензии карборунда в воде с частицами примерно одинаковой величины. Суспензию вливают в воронку с пористой стеклянной пластинкой № 4; при слабом отсасывании частицы карборунда оседают, образуя тонкий слой ультрафильтра. Вместо воронки с пористой стеклянной пластинкой также можно пользоваться фарфоровой воронкой для отсасывания с бумажным фильтром.

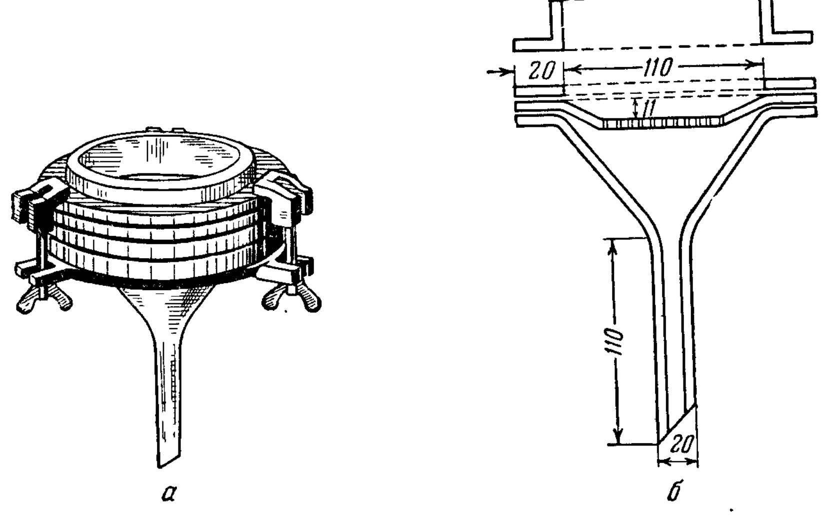


Рис. 28. Воронка для ультрафильтроваиия в вакууме (размеры в *мм*): *а*—внешний вид; *б*—разрез.

Суспензия с частицами размерами более 8,74 μ образует фильтрующий слой с порами от 600 mμ до 1 μ; при величине частиц от 1 до 8,74 μ получается слой с порами от 200 до 600 mμ, а частицы менее 1 μ создают слой с порами от 50 до 200 mμ. Во избежание взмучивания при фильтровании можно покрыть фильтрующий слой более грубыми частицами карборунда или бумажным фильтром.

Ультрафильтрование всегда производят под уменьшенным или повышенным давлением, так как малый размер пор ультрафильтра значительно увеличивает сопротивление, которое нужно преодолеть жидкости в этом процессе. Для успешного ультрафильтрования разность давлений на обе стороны фильтра должна иногда достигать 6 *атм*. Естественно, что в таких случаях применение вакуума, который обеспечивает разность давлений не более 1 *атм*

недостаточно, и поэтому при ультрафильтровании работа под давлением практикуется чаще, чем при обыкновенном фильтровании.

Для ультрафильтрования рекомендуют применять довольно сложную и разнообразную аппаратуру. Тип воронки, чаще всего применяющейся для ультрафильтрования с отсасыванием, показан на рис. 28. Ультрафильтрование больших объемов под давлением может осуществляться в аппарате, изображенном на рис. 29.

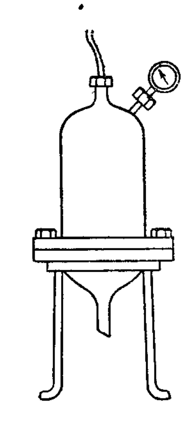


Рис. 29. Аппарат для фильтрования под давлением.

В некоторых случаях целесообразно перемешивать жидкость, находящуюся на фильтре, так как образование плотного слоя осадка может значительно замедлять процесс фильтрования.

Ультрафильтрование можно проводить и с помощью обычной фарфоровой воронки для отсасывания, лишь при условии герметичного прилегания ультрафильтра ко дну воронки. С этой целью рекомендуется по окружности дна воронки нанести кольцеобразный слой каучука путем испарения раствора последнего в каком-либо летучем растворителе.

ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ

Одним из способов стимулирования процесса фильтрования является применение центрифуги фильтрующего типа. Для этой же цели также можно пользоваться стаканной (пробирочной) центрифугой, если в стаканах уравновесить пробирки с боковым отводом (или со вторым отверстием в пробке) с воронками или аналогичные приборы. Обычно же стаканные центрифуги применяются для ускорения оседания взвешенного в жидкой фазе вещества.

Фильтрование на центрифуге можно рассматривать как фильтрование под давлением, обусловленным действием центробежной силы. Однако при таком фильтровании давление направлено только на поверхность фильтра, вследствие чего при применении стеклянной аппаратуры можно почти не опасаться аварий, возможных при обычном фильтровании под давлением.

Эффективность фильтрования на центрифуге определяется преимущественно центробежной силой, которая развивается при работе центрифуги. Величина же центробежной силы пропорциональна движущейся массе, величине радиуса и квадрату числа оборотов. Таким образом, эффективность фильтрования на центрифуге по сравнению с эффективностью фильтрования под действием силы тяжести может быть вычислена по формуле

$$\frac{4\pi^2 \cdot n^2 \cdot r}{g}$$

где n—число оборотов в 1 сек.;
r—радиус в *см* (до фильтрующей поверхности);
g—гравитационная константа, равная 980,6.

Так, например, при $n=20$ (1200 об/мин.) и $r=10$ *см* центрифугирование оказывается в 160 раз более эффективным, чем обычное фильтрование. Если при отсасывании водоструйным насосом удается при благоприятных условиях достичь 10% остаточной влажности в осадке, то в результате центрифугирования можно гораздо быстрее получить продукт, содержащий лишь 1% влаги.

Применяемые в лаборатории центрифуги дают до 6000—8000 об/мин. Суперцентрифуги, вращающиеся со скоростью до 40 000 об/мин., создают центробежную силу, примерно в 100 000 раз превышающую силу земного тяготения. Такие центрифуги находят применение, в частности, для определения молекулярного веса высокомолекулярных соединений; определение основанно на скорости оседания коллоидных частиц этих веществ.

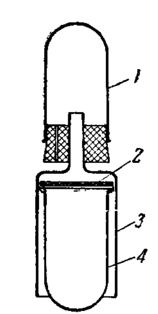


Рис. 30. Трубка для фильтрования в центрифуге: *1* — приемник; *2* — фарфоровая пластинка с фильтром; *3* — внешняя трубка; *4* — сосуд, из которого происходит фильтрование.

Центрифугирование с успехом применяют для фильтрования вязких, а также горячих и сильно охлажденных жидкостей. В последних двух случаях при большой скорости фильтрования смесь не успевает принять комнатную температуру.

Для фильтрования в стаканной центрифуге удобны специальные фильтрующие трубки (рис. 30). Смесь, подлежащую фильтрованию, помещают в сосуд *4*, который накрывают фарфоровой перфорированной пластинкой *2* с фильтровальной бумагой, сверху надевают трубку *3* с резиновой пробкой и приемником *1*. Для выхода воздуха в резиновой пробке необходимо прорезать щель. Собранный прибор переворачивают и помещают в стакан центрифуги. Применение таких трубок дает неплохие результаты.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, 1947, стр. 162.

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 154.

J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 407, 426, 487.

ГЛАВА V

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Интенсивность перемешивания имеет большое значение при проведении реакций в гетерогенной системе, если скорость растворения какой-либо одной фазы в жидкой реакционной среде меньше скорости самой реакции. Так, например, было показано, что при этилировании бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия, а также при гидрировании хлопкового масла водородом в присутствии никелевого катализатора скорость поглощения газа почти в точности прямо пропорциональна скорости перемешивания. Если же скорость растворения больше скорости реакции, то интенсивность перемешивания играет не столь важную роль, так как при этом достаточно лишь такого перемешивания, которое в состоянии равномерно распределить растворяющееся вещество во всей реакционной массе.

Сильное перемешивание необходимо, например, при быстром нагревании или охлаждении реакционной смеси или же при проведении реакций, которые могут сопровождаться возникновением опасных для процесса местных перегревов; в этих случаях есть необходимость быстрого переноса или отвода тепла. Однако довольно часто слабое перемешивание является более желательным, например в жидкостных термостатах или же при перемешивании одного лишь слоя в системе, состоящей из двух не смешивающихся друг с другом жидкостей.

Следует отметить, что большая скорость перемешивания при применении мешалок обычного типа и сосудов круглого сечения, как правило, связана с серьезным недостатком: в центре образуется глубокая воронка и жидкость начинает вращаться почти с такой же скоростью, что и мешалка. Естественно, что перемешивание при этом ухудшается. Чтобы избежать этого, рекомендуется устанавливать мешалку не в центре сосуда или же пользоваться сосудами с овальным или четырехугольным сечением. Впрочем при наличии тяжелого осадка четырехугольный сосуд может оказаться непригодным, так как такой осадок будет задерживаться в углах сосуда.

Для равномерной и бесшумной работы мешалки необходимо хорошо фиксировать положение ее оси, что достигается применением подшипников. В лабораториях чаще всего в качестве подшипников пользуются отрезками стеклянных трубок, внутренний диаметр которых в наибольшей степени приближается к диаметру оси мешалки. Для смазки таких стеклянных подшипников служит вазелин или глицерин. Следует рекомендовать по возможности широко пользоваться шариковыми подшипниками, так как при малой мощности лабораторных моторов и возможной неточности при сборке прибора сопротивление работе мешалки становится весьма существенным.

Для герметизации места ввода мешалки в сосуд пользуются различными приемами. Наиболее общепринято применение ртутных или масляных затворов (рис. 31).

Конструкция ртутного затвора имеет существенное значение, особенно при большой скорости работы мешалки. Нередко наблюдается, что при быстром вращении отдельные капли ртути или другой запирающей жидкости поднимаются по средней вращающейся трубке и скапливаются в ее верхней части. Причина этого явления состоит в том, что стенки обычных стеклянных трубок почти никогда не бывают строго параллельны друг другу, и внутренний диаметр такой трубки в верхней ее части может оказаться несколько бо́льшим, чем в нижней части. Если внутренняя неподвижная трубка в затворе типа *а* (рис. 31) будет слишком короткой, то при остановке мешалки ртуть, попавшая в расширение средней вращающейся трубки, может, сливаясь вниз, проскочить через внутреннюю трубку в реакционную смесь. По той же причине при применении затворов типа *б* необходимо, чтобы средняя вращающаяся трубка равномерно сужалась кверху.

В качестве запирающей жидкости для затворов этого типа часто применяют ртуть, вазелиновое масло или глицерин. При применении ртути целесообразно покрыть ее поверхность вазелиновым маслом, которое предохраняет ртуть от разбрызгивания при энергичном перемешивании и препятствует ее испарению.

Затвором для мешалки также может служить простое приспособление, изображенное на рис. 32. Здесь запирающей жидкостью является сама реакционная смесь. Следует помнить, что при очень энергичном перемешивании уровень жидкости в центре сосуда вследствие образования воронки может опуститься ниже конца трубки и затвор перестанет действовать.

Часто вместо жидкостных затворов применяют резиновые сальники, сделанные из отрезка резиновой трубки, нижняя часть которой плотно надета на направляющую стеклянную трубку, а в верхней, слегка смазанной глицерином или вазелином, достаточно свободно вращается стержень мешалки. В правильно собранном приборе сопротивление работе мешалки сравнительно невелико, а герметичность достаточна даже при работе в вакууме с остаточным давлением 10—15 *мм*. Однако при работе с летучими растворителями и при нагревании пары растворителя, достигая

сальника, могут растворять смазку и разрушать резину. В таких случаях целесообразно ниже сальника помещать небольшой холодильник, как показано на рис. 33; еще удобнее применять для этой цели шаровой холодильник.

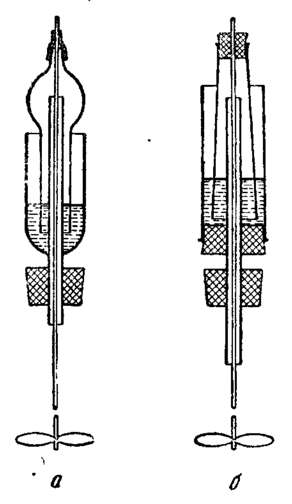


Рис. 31. Типы ртутных или масляных затворов:
а—затвор с шарообразным расширением средней вращающейся трубки; *б* — затвор с суживающейся кверху средней вращающейся трубкой.

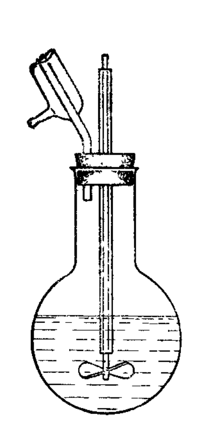


Рис. 32. Мешалка с затвором из перемешиваемой жидкости.

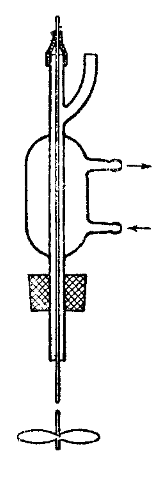


Рис. 33. Мешалка с резиновым сальником и холодильником.

Если нет необходимости в предохранении реакционной смеси от действия воздуха и влаги, но нужно провести реакцию при перемешивании и нагревании в среде летучего растворителя в колбе только с одним и к тому же недостаточно широким горлом, то мешалку можно пропустить через обыкновенный обратный холодильник, не применяя никакого запирающего приспособления.

ТИПЫ МЕШАЛОК

В лабораторных условиях для перемешивания применяют мешалки самой разнообразной формы и конструкции. Очень часто пользуются мешалками, сделанными из стеклянных палочек (рис. 34) Такие мешалки удобны тем, что непосредственно перед опытом им можно придать любую форму, в зависимости от формы и величины реакционного сосуда, ширины горла и других требований, предъявляемых в данных условиях.

Лопастные (пропеллерные) мешалки обычно имеют две или четыре лопасти, припаянные к стержню мешалки под некоторым углом к вертикальной плоскости. С целью подъема тяжелого осадка

со дна сосуда мешалка должна вращаться в таком направлении, чтобы нижний край лопасти двигался впереди ее верхнего края.

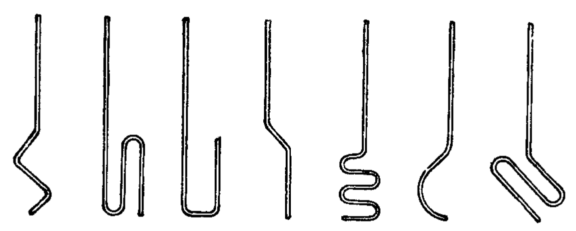


Рис. 34. Различные формы мешалок из стеклянных палочек.

Для относительно спокойного перемешивания большого объема жидкости, например в жидкостных термостатах, не следует пользоваться слишком большой мешалкой, так как при этом не всегда происходит равномерная циркуляция всей массы жидкости (рис. 35).

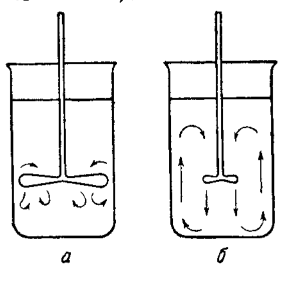


Рис. 35. Циркуляция жидкости при действии пропеллерных мешалок разных размеров:
а—неравномерная циркуляция; *б* — равномерная циркуляция.

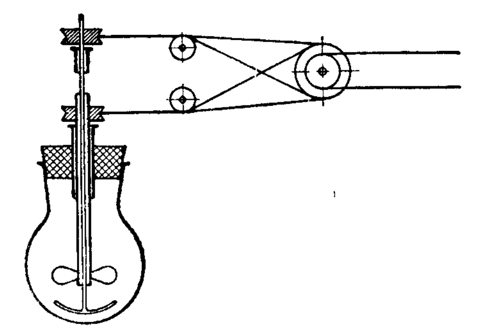


Рис. 36. Схема прибора с двумя мешалками, вращающимися в противоположных направлениях. Ведущий шкив имеет двойной желобок.

Как уже указывалось выше, при очень быстром вращении мешалки почти всегда образуется воронка, вследствие чего жидкость, скользя всей массой по стенкам сосуда, недостаточно перемешивается. Чтобы избежать этого недостатка, особенно в тех случаях, когда требуется интенсивное перемешивание, например, двух жидких фаз, целесообразно пользоваться одновременно двумя мешалками, вращающимися в противоположных направлениях (рис. 36).

Для перемешивания густых жидкостей и даже паст особенно пригодны проволочные мешалки (рис. 37, *а*), изготовляемые из металла, который не подвергается коррозии в условиях опыта.

Такого рода мешалки, состоящие, например, из стеклянного стержня, на конце которого укреплена тонкая, но упругая и прочная проволока, согнутая в нужную форму, при вращении испытывают небольшое сопротивление и в то же время при правильной их конструкции размешивают или, точнее говоря, рассекают всю массу жидкости.

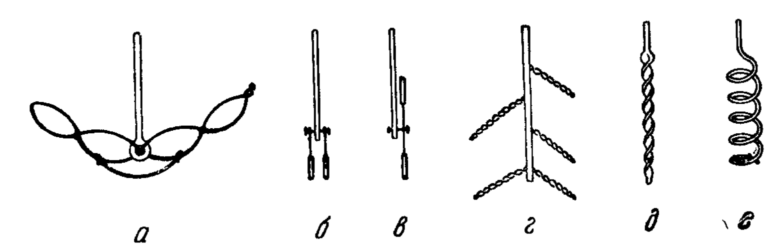


Рис. 37. Типы мешалок:
а—проволочная; б, в—складные; г—с цепочками; д—спиральная; е—вертикального действия.

Если перемешивание необходимо проводить в сосуде с узким горлом, то часто пользуются складными мешалками или же мешалками со стеклянными или металлическими цепочками (рис. 37, *б*, *в*, *г*). Следует отметить, что такие мешалки в лабораторной практике применяются редко, главным образом по причине их хрупкости.

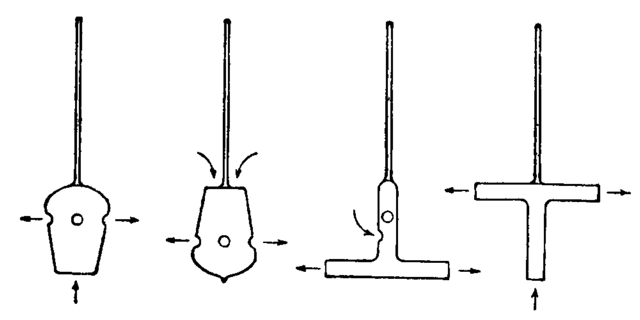


Рис. 38. Мешалки центробежного действия.

Мешалки центробежного действия работают по другому принципу. Конструкция мешалок этого типа такова, что жидкость, находящаяся в полости мешалки, выбрасывается в стороны под действием центробежной силы через боковые отверстия и всасывается обратно через верхние или нижние отверстия (рис. 38). Такие мешалки прекрасно перемешивают, особенно при большой скорости.

Для перемешивания в узких цилиндрических сосудах удобно пользоваться спиральными мешалками (рис. 37, *д*), а также мешалками вертикального действия (рис. 37, *е*). Перемешивание при помощи последних осуществляется не вращением мешалки, а прямолинейным движением ее вдоль вертикальной оси вверх и вниз. Такого рода мешалки, работающие на большой скорости, в ряде случаев обеспечивают прекрасное перемешивание двух жидких фаз и даже образование эмульсии в течение нескольких минут (см., например, рис. 43).

Как уже указывалось выше, во многих случаях в интенсивном перемешивании нет необходимости, например при проведении реакции в гомогенной системе и с малым тепловым эффектом. При этом часто удается достигнуть вполне удовлетворительного результата путем равномерного пропускания через жидкость тока инертного газа или воздуха. На рис. 39 изображена схема устройства водяного термостата с одновременным перемешиванием и регулированием постоянного уровня воды. Воздух, служащий для перемешивания, поступает в термостат в виде пузырьков между каплями воды, стекающей вниз по высокой и узкой вертикальной трубке. Такое приспособление легко может быть изготовлено в лаборатории из подручных материалов.

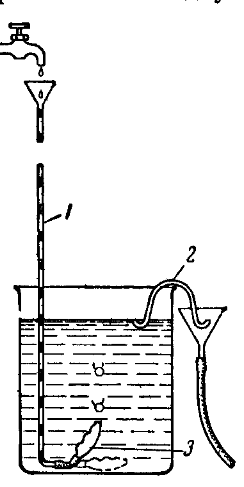


Рис. 39. Приспособление для одновременного перемешивания и регулирования постоянного уровня воды в термостате:
1—трубка для подвода воды и воздуха; 2—сифонная трубка; 3—стеклянная насадка, движущаяся в зависимости от степени наполнения ее воздухом.

ДВИГАТЕЛИ И ПЕРЕДАЧИ

В качестве двигателей чаще всего пользуются электромоторами. Так как далеко не всегда мощность мотора и число оборотов соответствуют требованиям проводимого эксперимента, то, как правило, приходится вводить те или иные приспособления, изменяющие скорость вращения.

Обычно полное число оборотов электромотора редко используется в лаборатории для перемешивания. Для уменьшения числа оборотов широко практикуется введение сопротивления в цепь, однако работа мотора при этом делается неустойчивой.

Другой довольно простой и легко осуществимый в лаборатории способ регулирования работы мотора основан на принципе размыкания цепи рабочего тока при превышении заданного числа оборотов. Удобно воспользоваться для этой цели механическим или же ртутно-контактным центробежным регулятором; схема такого регулятора изображена на рис. 40. Как видно из этой схемы, в результате образования воронки при вращении ртути вмес-

те с железным сосудом 3 происходит размыкание тока, питающего мотор через сопротивление *5*, и в цепь вводится дополнительное сопротивление *4*, что приводит к временному уменьшению числа оборотов.

Целесообразно также применять передачи со шкивами разного диаметра. Хорошие результаты, особенно для перемешивания с небольшой скоростью, получают при использовании червячной передачи.

Очень удобно использовать для изменения скорости принцип фрикционной передачи. Одним из элементов такой передачи является большой металлический диск с шероховатой поверхностью, вращающийся в вертикальной плоскости на оси мотора или шкива, приводимого в движение мотором. Другой элемент передачи состоит из шкива с резиновым кольцом, укрепленным непосредствен-

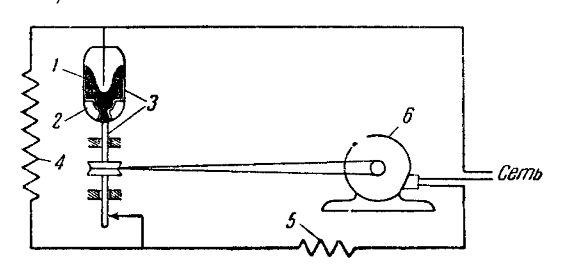


Рис. 40. Схема центробежного ртутно-контактного регулятора:

1—ртуть; *2*—выступы для облегчения вращения ртути; *3*—железный сосуд с металлической осью; *4*, *5*—сопротивления; *6*—электрический мотор.

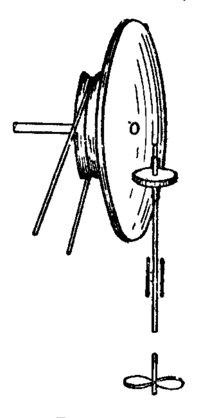


Рис. 41. Фрикционная передача с переменной скоростью.

но на стержне мешалки и находящимся в плоскости, перпендикулярной к плоскости металлического диска (рис. 41). Вместо шкива с резиновым кольцом можно применять плоский отрезок резиновой пробки с закругленными краями. Перемещением точки соприкосновения резинового диска с металлическим по вертикали, а также применением дисков различного диаметра легко устанавливают любую скорость вращения мешалки.

Для передачи движения от мотора к мешалке применяют различные материалы. Наиболее употребительны шпагат, суровая нитка, рыболовная леска и т. п. Последняя очень удобна вследствие своей значительной прочности. Однако такие передачи часто скользят по шкиву и поэтому перед употреблением их необходимо навощить или натереть канифолью. Часто пользуются мягким кожаным шнуром или тонкой вакуумной резиновой трубкой. Но применение в качестве передачи резиновой трубки, так же как

и резиновых шнуров, нельзя считать целесообразным. Их недостатком является слишком большая эластичность, вследствие которой при наличии даже незначительного сопротивления одна половина шнура сильно натягивается, а другая ослабевает; в результате передача провисает, раскачивается и соскакивает со шкива.

Вообще же некоторая эластичность передачи полезна, так как она способствует смягчению толчков, например при недостаточно точном центрировании шкивов. С этой точки зрения очень удобны передачи из длинной спиральной пружины, свитой из тонкой стальной проволоки. Такие передачи обладают достаточной, но не слишком большой эластичностью и не скользят по шкиву.

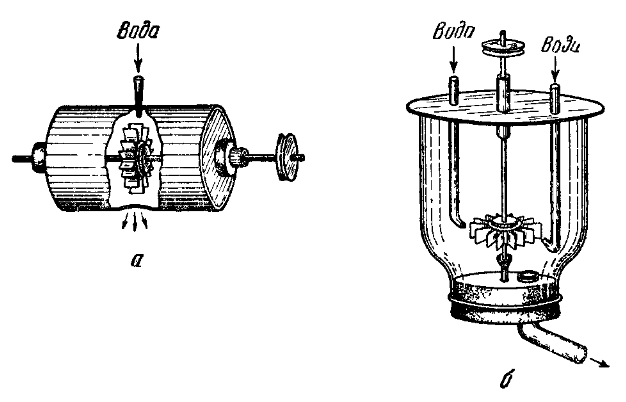


Рис. 42. Водяные турбины:

а—с горизонтальной осью; *б*—с вертикальной осью.

Если изменение скорости работы мешалки производится регулированием числа оборотов самого мотора, то мешалку можно прикреплять непосредственно к валу мотора жестким креплением или же с применением гибкого вала. В качестве последнего также пользуются стальной спиральной пружиной. Вместо стальной пружины можно применять толстостенную резиновую трубку, которую следует наполнить песком во избежание перекручивания во время работы.

К двигателям, которые могут быть легко изготовлены из имеющегося в лаборатории материала, следует отнести различные виды водяных турбин. Так, например, турбина, изображенная на рис. 42,*а*, может быть довольно быстро сделана из стеклянной палочки и резиновой пробки с вставленными в нее по окружности лопастями, вырезанными из жести; в качестве кожуха можно использовать подходящего размера банку из-под консервов. Несколько более сложная конструкция показана на рис. 42, *б*. Такие турби-

ны могут быть установлены непосредственно в водопроводной раковине; даже при незначительном напоре воды в водопроводной сети они обладают мощностью, достаточной для многих лабораторных работ.

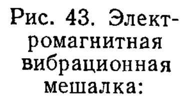


Рис. 43. Электромагнитная вибрационная мешалка:

1—катушка; 2—обмотка; 3—сердечник; 4—пружина; 5—якорь; 6—регулировочный винт; 7—мешалка.

В продаже имеется много двигателей, пригодных для лаборатории, в том числе водяные турбины, моторы, приводимые в движение теплым воздухом, и др.

Нередко для перемешивания применяют различные электромагнитные двигатели как с подвижным, так и с неподвижным сердечником. Одним из примеров такого рода приспособлений может служить электромагнитная вибрационная мешалка, изображенная на рис. 43. В результате быстро чередующихся намагничивания и размагничивания сердечника катушки, питаемой переменным током, железная пластинка якоря то притягивается к сердечнику, то отталкивается при действии пружины. Присоединенная к якорю спиральная мешалка вертикального действия непрерывно и сильно вибрирует, чем достигается быстрое и очень интенсивное перемешивание, особенно при наличии двух жидких фаз в узком цилиндрическом сосуде. Поскольку такая катушка имеет очень небольшие габариты, она может быть установлена внутри закрытого сосуда, где следует осуществить перемешивание, например в автоклаве сверхвысокого давления (более 10 000 *атм*), когда применение мешалки с сальником практически невозможно.

ВЗБАЛТЫВАНИЕ

Перемешивание путем взбалтывания применяется в лабораторных условиях очень часто, например, при каталитическом гидрировании, когда требуется достигнуть наибольшего соприкосновения между катализатором, жидкостью и газом, который к тому же поступает обычно в верхнюю часть сосуда. Для этой цели пользуются специальными сосудами, движение которых, как правило, осуществляется при помощи эксцентрика.

Некоторые виды таких сосудов изображены на рис. 44. Грушевидный сосуд *а* качается в плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка, причем осью ему служит горизонтальная часть газоприводящей трубки. Движение цилиндрического сосуда *б* направлено вдоль его длинной оси. В последнем случае желательно, чтобы газоприводящая трубка была присоединена не к самому концу сосуда; тогда при взбалтывании жидкость не будет глубоко проникать в трубку.

Следует помнить, что для достижения успешного результата при взбалтывании необходимо, чтобы частота и амплитуда качаний находились в соответствии с количеством взбалтываемой жидкости и с емкостью сосуда. Нередко наблюдается, что при большой скорости работы аппарата для взбалтывания и малом размахе качаний жидкость не получает достаточно силы инерции и вследствие этого плохо перемешивается.

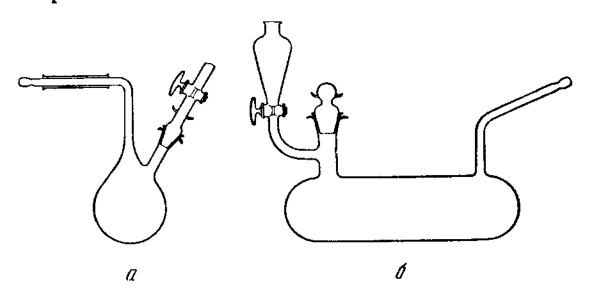


Рис. 44. Сосуды для взбалтываиия при гидрировании: *а*—„груша"; *б*—„утка".

Для взбалтывания было предложено много аппаратов различной конструкции, позволяющих сообщать реакционному сосуду движения самого разнообразного характера, в том числе и комбинированные движения в различных направлениях. Описания и иллюстрации такого рода аппаратов можно найти во всех лабораторных руководствах и справочниках выпускаемого в продажу лабораторного оборудования.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948, стр. 51, 218.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 27, 184.
J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 399.

ГЛАВА VI

ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Для очистки вещества от примесей или для разделения смеси веществ часто применяют извлечение (экстрагирование). Этот способ основан на различной растворимости подвергаемых обработке веществ в каком-либо подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях.

В случае смеси твердых тел эффективность извлечения в основном зависит от различной растворимости компонентов исследуемой смеси в выбранном растворителе, от степени измельчения твердой смеси и от продолжительности повторной обработки смеси свежим растворителем. Сложнее обстоит дело с извлечением веществ из жидкой фазы, так как при этом необходимо учитывать и распределение извлекаемого вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, определяемое величиной коэффициента распределения.

Коэффициентом распределения называется отношение концентраций растворенного вещества в двух жидких фазах после достижения полного равновесия в такой трехкомпонентной системе при данных условиях. Эта величина приблизительно соответствует отношению растворимостей вещества в обоих растворителях. Различие между коэффициентом распределения и отношением растворимостей вещества в обоих растворителях определяется главным образом известной взаимной растворимостью обоих растворителей друг в друге.

Коэффициент распределения теоретически не зависит от абсолютной величины концентрации и, следовательно, от объема взятого растворителя; в действительности же очень часто наблюдаются отклонения от этого правила, связанные с явлениями ассоциации, сольватации, электролитической диссоциации растворенного вещества и тому подобными процессами, которые в большой мере определяются величиной концентрации вещества в растворе. Так, например, коэффициент распределения этилового спирта между водой и эфиром при 25° равен 0,707, если начальная концентрация спирта в воде составляла 0,252 *моль/л*, и 0,538 при начальной концентрации 2,215 *моль/л*. Для коэффициента распределения уксусной кислоты между водой и бензолом это различие еще больше. При начальной концентрации кислоты в воде,

равной 0,5793 *моль/л*, коэффициент распределения выражается величиной 36,5 (25°), а при концентрации 6,9974 *моль/л*—величиной 7,72 (25°). В данном случае это различие величин коэффициента распределения связано, с одной стороны, с ассоциацией молекул уксусной кислоты в бензоле и, с другой—с электролитической диссоциацией кислоты в воде.

Практически вещества, плохо растворимые в воде, следует извлекать из водного раствора петролейным эфиром или бензином, вещества, лучше растворимые,—этиловым эфиром или бензолом, а вещества, хорошо растворимые в воде,—этилацетатом или другим подобным ему растворителем. Так, для извлечения щавелевой кислоты из водного раствора применение этилового эфира весьма мало эффективно, тогда как при помощи этилацетата можно быстро добиться желаемого результата.

Во многих случаях при извлечении из водной фазы рекомендуется предварительно насытить водный раствор какой-либо солью. В результате применения этого приема коэффициент распределения вещества, как правило, изменяется в благоприятную сторону, облегчается разделение слоев и уменьшается потеря растворителя за счет растворения его в воде.

Из закона распределения растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами следует, что при применении определенного количества растворителя нужно проводить извлечение не сразу всем имеющимся объемом, а несколько раз небольшими частями растворителя. Это ясно подтверждается простыми подсчетом по уравнению

$$x_n = x_0\left(\frac{k\cdot w}{k\cdot w + w_L}\right)^n$$

где x_n—количество вещества, оставшегося в растворе после n-ного извлечения, в *г*;
x_0—общее количество растворенного вещества в *г*;
k—коэффициент распределения;
w—объем раствора в *мл*;
w_L—объем растворителя, взятого на каждое извлечение, в *мл*.

Зная коэффициент распределения вещества между обоими растворителями, можно, пользуясь приведенной формулой, легко определить, сколько раз целесообразно в данных условиях производить извлечение. Очевидно, что наилучшего эффекта можно достигнуть при непрерывном извлечении.

Нередко приходится встречаться с необходимостью последовательного, или ступенчатого, извлечения, особенно в тех случаях, когда имеется смесь веществ, причем одни из них препятствуют

извлечению других. Так, например, при обработке растительного материала часто следует сначала извлечь одним растворителем жиры, а затем другими—алкалоиды, глюкозиды, и т. п.

Многие соли органических соединений в водных растворах гидролизуются в такой степени, что при обработке подходящим растворителем соответствующие свободные органические соединения кислотного или основного характера довольно легко извлекаются из воды. Так, например, из водного раствора тимолята натрия, не содержащего избытка щелочи, при однократной обработке эфиром может быть извлечено 88%, бензолом—38%, четыреххлористым углеродом—25%, а петролейным эфиром—22% тимола. Как видно из приведенных цифр, эффективность такого извлечения зависит не только от степени гидролиза, но и от природы растворителя, в частности от растворимости его в воде и от степени его поляризуемости.

Аналогично ведут себя соли пиридина и многих других слабых органических оснований, легко гидролизующиеся в водном растворе.

Для того чтобы избежать извлечения органического соединения кислого или основного характера из водного раствора его соли, необходимо, как правило, применять избыток неорганического солеобразующего агента (щелочи или кислоты).

При извлечении из жидкостей, особенно из водных растворов, нередко наблюдается образование трудно разделяющейся эмульсии вблизи границы раздела фаз. Такие эмульсии возникают по разным причинам. Часто причиной является наличие ничтожного количества легкого осадка, собирающегося на границе раздела фаз. Другой причиной может быть малое поверхностное натяжение на поверхности раздела двух жидкостей или же недостаточное различие в их удельных весах.

Известно, что в кислой среде расслоение протекает легче, чем в щелочной; повидимому, при щелочной реакции в жидкости может образоваться едва заметный, стабилизирующий эмульсию хлопьевидный осадок гидратов окисей некоторых металлов, попадающих в вещество или в раствор в виде ничтожных загрязнений.

Для уничтожения эмульсии пользуются различными приемами в зависимости от причин возникновения эмульсии, конечно, при условии, что эти причины ясны для экспериментатора. Часто удается разделить эмульсию путем фильтрования с отсасыванием, в результате чего отделяется осадок, препятствовавший разделению слоев. Иногда той же цели можно достигнуть осторожным подкислением, если только это допустимо по условиям опыта. Широко распространенным приемом уничтожения эмульсии является введение нескольких капель спирта (этилового, бутилового или октилового). Иногда удается разрушить эмульсию осторожным созданием вакуума в делительной воронке или слабым нагреванием.

Для увеличения удельного веса водного слоя, при извлечении его легким растворителем, полезно бывает прибавить какую-либо неорганическую соль в количестве, достаточном для насыщения. Почти всегда удается разделить эмульсию при центрифугировании ее в центрифуге пробирочного или стаканного типа. Нередко того же результата можно добиться более примитивным применением того же принципа, а именно, энергичным вращением от руки делительной воронки, прочно привязанной к крепкому шнуру.

Как уже указывалось выше, наиболее существенную роль в процессе извлечения из жидкости играет коэффициент распределения извлекаемого вещества между двумя жидкими фазами. Практически для успешного извлечения из водного раствора хорошо растворимого в воде вещества следует выбирать такой растворитель, который ближе других к воде по своей растворяющей способности. Однако при применении такого растворителя обычно увеличивается и растворимость его в воде, что неизбежно связано с потерями растворителя. Особенно большие потери в этом случае наблюдаются при обратном процессе—промывании водой раствора вещества в органическом растворителе.

В табл. 30 приводятся данные о растворимости наиболее употребительных растворителей в воде при температуре, близкой к комнатной.

Таблица 30

Растворимость некоторых органических растворителей в воде

Растворитель	Температура в °С	Растворимость в воде в %	Растворитель	Температура в °С	Растворимость в воде в %
н-Гептан	15,5	0,005	Бензол	20	0,175
Ксилол	20	0,011	Нитробензол	15	0,18
н-Гексан	15,5	0,014	Хлороформ	20	0,81
Толуол	16	0,048	Дихлорэтан	15	0,86
Хлорбензол	30	0,049	*н*-Амиловый спирт	20	2,60
Четыреххлористый углерод	15	0,077	Изоамиловый спирт	18	2,75
Сероуглерод	15	0,12	*н*-Бутиловый спирт	20	7,81
н-Амилацетат	20	0,17	Этиловый эфир	15	7,83
Изоамилацетат	20	0,17	Этилацетат	15	8,30
			Изобутиловый спирт	20	8,50

ДРОБНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Если требуется разделить два или несколько веществ, которые по своей растворимости не очень резко отличаются друг от друга, то обычное извлечение из раствора не приведет к желаемому результату, так как каждая жидкая фаза при этом будет содержать оба компонента смеси (в случае разделения двух веществ) в соотношении, отвечающем различию их коэффициентов распределения в данных условиях, что может быть выражено уравнением

$$\frac{A_I}{B_I} = k\frac{A_{II}}{B_{II}}$$

где A_I и B_I—концентрации веществ А и В в одной фазе;
A_{II} и B_{II}—концентрации тех же веществ в другой фазе;
k—относительный коэффициент распределения, равный $\frac{k_A}{k_B}$.

В связи с этим для разделения такого рода веществ следует использовать способ дробного извлечения, который весьма напоминает изложенный выше (стр. 60) способ дробной перекристаллизации и состоит в последовательной обработке каждого слоя новой порцией другого растворителя или раствором, получившимся от предыдущего извлечения.

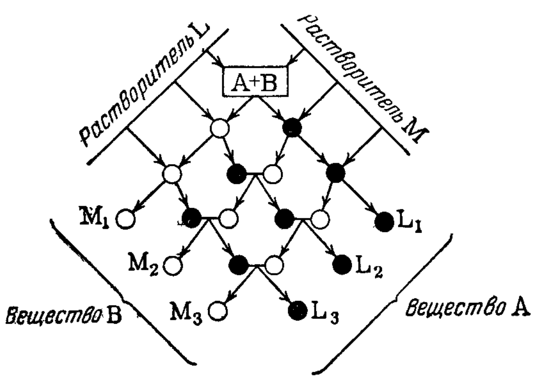


Рис. 45. Схема дробного извлечения:
○—раствор в растворителе M; ●—раствор в растворителе L.

На рис. 45 представлена схема дробного извлечения смеси веществ А и В растворителями L и M. Если

$$k_A = \frac{A_M}{A_L} < k_B = \frac{B_M}{B_L}$$

где A_M и A_L—концентрации вещества А в растворителях M и L;
B_M и B_L—концентрации вещества В в тех же растворителях;
k_A и k_B—коэффициенты распределения веществ А и В, то в процессе дробного извлечения вещество А будет накапливаться в растворителе L, а вещество В—в растворителе M. Желательно, чтобы $k_A < 1$, а $k_B > 1$.

Вычисление показывает, что при $k_A = 0{,}25$ и $k_B = 4{,}00$ трехкратное добавление равных объемов чистых растворителей, как указано на схеме, приводит к достаточно полному разделению равных весовых количеств веществ А и В (степень чистоты полученных веществ 94—95%). При меньшей разности между k_A и k_B число извлечений должно значительно возрастать. Так, при $k_A = 0{,}33$ и $k_B = 3{,}00$ следует 6 раз добавлять к каждому слою чистый растворитель и соответственно увеличить число промежуточных извлечений, чтобы достигнуть такой же степени разделения.

Таким образом, ясно, что разделение веществ, коэффициенты распределения которых мало отличаются друг от друга, путем дробного извлечения, вернее, путем дробного распределения между двумя жидкостями, является чрезвычайно трудоемким процессом, требующим для своего завершения выполнения многих сотен и даже тысяч отдельных извлечений.

В связи с этим несомненный интерес представляет использование прибора, предложенного для противоточного дробного распределения смеси веществ в двух не смешивающихся друг с другом жидких фазах и действующего по тому же принципу, который положен в основу схемы, приведенной на рис. 45.

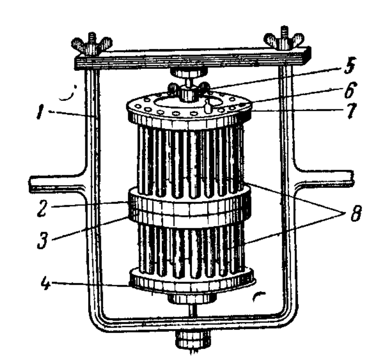


Рис. 46. Прибор для противоточного дробного распределения:

1—рама; 2—верхняя секция; 3—нижняя секция; 4—нижний стеклянный диск; 5—гайка для укрепления и освобождения верхней секции; 6—пробка в отверстии верхнего диска; 7—верхний стеклянный диск; 8—трубки.

Этот прибор (рис. 46) состоит из двух цилиндрических секций, сделанных из нержавеющей стали и имеющих по окружности ряд открытых с обеих сторон трубок. Обе секции точно пришлифованы друг к другу и укреплены в раме, которая может вращаться на горизонтальной оси. Нижняя секция закрывается снизу пришлифованным стеклянным диском и укреплена неподвижно. На верхней секции, которая может вращаться вокруг вертикальной оси, также помещается стеклянный диск с одним герметично закрывающимся отверстием, которое может быть установлено против любой трубки.

Сначала, при строго вертикальном положении всего прибора, ослабив гайку *5*, устанавливают верхнюю секцию так, чтобы каждая трубка одной секции была соединена с двумя трубками другой, для чего необходимо, чтобы расстояние между трубками было меньше диаметра трубки. Через отверстие в верхнем стеклянном диске наливают растворитель с бо́льшим удельным весом (предварительно насыщенный легким растворителем) в количестве, точно отвечающем емкости всех трубок нижней секции. Затем устанавливают верхнюю секцию так, чтобы трубки обеих секций

совпали друг с другом, и в каждую трубку верхней секции, вращая диск 7, наливают определенный объем растворителя с меньшим удельным весом (также предварительно насыщенного более тяжелым растворителем). В трубках должно оставаться такое количество воздуха, которое обеспечивало бы хорошее перемешивание слоев при перевертывании рамы с прибором на горизонтальной оси. В одну трубку вносят смесь веществ, подлежащих разделению, после чего фиксируют положение верхней секции и прибор герметизируют.

Для однократного извлечения обычно следует сделать 10—50 качаний прибора; затем слоям дают разделиться, лучше в наклонном или даже в горизонтальном положении прибора, тем более, что стеклянные диски, находящиеся с обеих сторон, позволяют видеть процесс расслоения, и устанавливают прибор в вертикальном положении. Ослабляют верхнюю гайку, повертывают верхнюю секцию на одну трубку (перенос фаз), укрепляют верхнюю секцию в этом положении и снова производят извлечение.

В течение 1 часа можно произвести 20—25 переносов фаз. Если в приборе имеется 54 трубки, то при 20 переносах в час полный круг будет завершен за 2,7 часа, причем будет произведено 1431 отдельное извлечение. Ясно, что в некоторых специальных случаях применение такого прибора позволит сэкономить много времени и труда.

Для разделения веществ путем дробного извлечения удобнее всего применять два не смешивающихся органических растворителя. Однако почти все органические растворители при полном отсутствии в них влаги смешиваются друг с другом во всех отношениях. Поэтому при подборе пар растворителей, пригодных для дробного извлечения или дробного распределения, следует помнить, что для образования двух жидких фаз, как правило, необходимо присутствие некоторого количества воды. Из табл. 31 видно, сколько воды нужно прибавить к гомогенным бинарным смесям некоторых органических растворителей, чтобы произошло разделение слоев.

Если в состав пары растворителей в качестве одного из основных компонентов, входит вода, то в качестве другого, мало растворимого или не растворимого в воде, компонента обычно применяют сложные эфиры, начиная с этилацетата, спирты, начиная с бутилового спирта, или жирные кислоты, начиная с масляной кислоты.

Другой вид дробного извлечения, которым часто пользуются в лабораторной практике, имеет целью разделение веществ, относящихся к одной группе органических соединений, но несколько отличающихся друг от друга по своим свойствам. К таким веществам относятся преимущественно органические основания и органические кислоты или вещества кислотного характера, обладающие различной степенью электролитической диссоциации в водных растворах.

Таблица 31

Количество воды, необходимое для расслоения смеси двух органических растворителей

Компоненты смеси: Компонент А	Компоненты смеси: Компонент В	Содержание компонента А в смеси в %	Количество воды в г, необходимое для расслоения 100 г смеси	Температура в °C
Метиловый спирт	Бензол	32—57	1,7—5,3	20
Этиловый »	»	31—45	4,9—10,2	21
» »	н-Гексан	37—71	2,1—4,0	25
» »	Хлороформ	31—67	3,9—25,0	20
Ацетон	Бензол	47,5—69	1,8—8,9	20
»	Хлороформ	35—70	1,4—14,1	20
Уксусная кислота	Четыреххлористый углерод	26—60	1,4—8,4	25

Принцип разделения состоит в том, что при распределении смеси двух или нескольких органических оснований или кислот и их солей между водой и органическим растворителем устанавливается равновесие, причем более сильное основание или кислота будет преимущественно находиться в виде соли в водном слое, а вещество с меньшей степенью электролитической диссоциации окажется преимущественно в слое органического растворителя в свободном состоянии.

В качестве примера можно привести разделение смеси двух органических оснований А и В, из которых основание В является более сильным. Схема такого разделения изображена на рис. 47 (растворитель легче воды).

Раствор смеси оснований А и В в органическом растворителе делят на несколько равных частей, которые затем последовательно обрабатывают водным раствором неорганической кислоты; к каждой части смеси прибавляют такое количество кислоты, которое эквивалентно сумме оснований, содержащихся в растворе. Таким образом при обработке кислотой первой порции смеси оснований, последние в виде солей практически полностью переходят в водный слой (использованный растворитель отбрасывают*).

* В случае очень слабых оснований соли их частично гидролизуются, вследствие чего в использованном растворителе может находиться некоторое количество более слабого основания.

Водный слой обрабатывают второй порцией раствора смеси оснований, причем свободные основания и их соли распределяются между верхним и нижним слоями в соответствии с различной степенью их основности. Верхний слой, содержащий один эквивалент смеси оснований, обрабатывают второй порцией кислоты, а нижний слой—третьей порцией исходной смеси оснований и т. д.

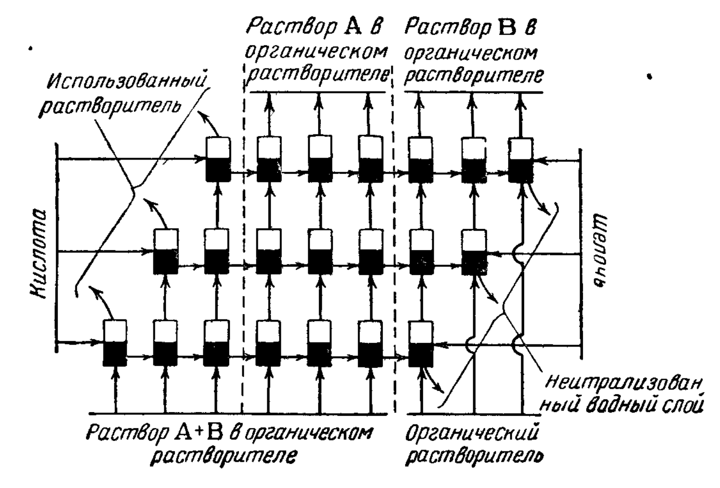


Рис. 47. Схема дробного извлечения смеси двух оснований:

А—слабое основание; В—сильное основание; ■—нижний водный слой; □—верхний слой раствора в органическом растворителе.

Весь процесс, по существу, может быть разделен на три стадии (как показано пунктиром на схеме). В первой стадии осуществляются обработка кислотой и предварительное распределение оснований и их солей. Во второй стадии, при одновременной обработке новых частей исходного раствора смеси оснований происходит накопление более слабого основания А в верхних слоях органического растворителя. В третьей стадии получающиеся водные растворы солей обрабатывают эквивалентным количеством щелочи и извлекают свежим растворителем более сильное основание В, отбрасывая нейтрализованные водные растворы, не содержащие органических веществ. Полнота разделения, естественно, зависит от того, насколько подвергаемые обработке вещества различаются между собой по степени своей основности.

Аналогично, путем дробного извлечения, можно с успехом осуществить разделение фенолов. При этом используется различная степень кислотности разных фенолов, в частности то обстоятельство, что феноляты, получаемые из орто-замещенных фенолов, как правило, легче гидролизуются, чем их мета- и параизомеры.

Так, при однократном извлечении эфиром водного раствора, содержащего эквивалентные количества фенола и едкого натра, были получены данные, приведенные в табл. 32.

Так как условия извлечения могут быть различными, то, разумеется, следует принимать во внимание лишь относительную величину этих цифр.

Таблица 32

Извлечение фенолов из водных растворов соответствующих фенолятов натрия эфиром

Фенол	Количество извлеченного фенола в %	Фенол	Количество извлеченного фенола в %
Фенол	7,5	*о*-Пропилфенол	68,5
о-Крезол	20,8	*п*-Пропилфенол	28,7
м-Крезол	15,0	о-Изопропилфенол	72,7
п-Крезол	13,3	*п*-Изопропилфенол	32,6
о-Этилфенол	44,7	о-Бутилфенол	80,7
п-Этилфенол	25,3	*п*-Бутилфенол	28,7
о-Аллилфенол	48,0	*о*-Дипропилфенол	97,7
п-Аллилфенол	24,3	*о*-Диаллилфенол	91,7

НЕПРЕРЫВНО-ПЕРИОДИЧЕСКОЕ И НЕПРЕРЫВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Извлечение из твердых тел

Для извлечения из твердых тел обычно пользуются приборами, действующими по принципу как непрерывно-периодического, так и непрерывного извлечения. В обоих случаях желательно, чтобы конструкция прибора допускала достаточно длительный контакт вещества с растворителем и предотвращала образование каналов в извлекаемой массе. С этой точки зрения наиболее выгодным является введение растворителя в подвергаемое обработке вещество снизу. Обрабатываемое вещество должно быть закрыто сверху слоем ваты и перфорированной фарфоровой пластинкой во избежание размывания каплями растворителя, стекающего с обратного холодильника, или взмучивания при поступлении растворителя снизу.

Обычно в лаборатории применяют в качестве растворителей вещества с низкой температурой кипения, поэтому в большинстве

лабораторных приборов непрерывного действия извлечение возможно осуществлять по схеме, изображенной на рис. 48.

Чаще всего для извлечения из твердых веществ пользуются приборами типа аппарата Сокслета (рис. 49), где вещество относительно медленно покрывается растворителем, стекающим с обратного холодильника, а вытяжка периодически сливается обратно в колбу с помощью узкой сифонной трубки.

Описано очень много различных модификаций аппарата Сокслета, предложенных для некоторых специальных случаев, но приводить их описание в этой книге нет необходимости. Следует только отметить преимущество применения подвесного змеевикового или так называемого пальцеобразного холодильника (рис. 50) вместо обыкновенного обратного холодильника.

Холодильники этой конструкции не требуют герметичного присоединения к прибору и обеспечивают полноту конденсации паров даже при применении таких низкокипящих растворителей, как эфир, сероуглерод и т. п.

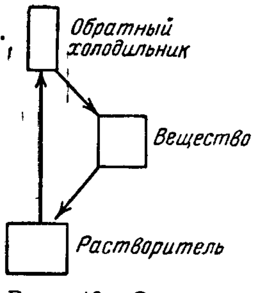


Рис. 48. Схема непрерывного извлечения низкокипящим растворителем.

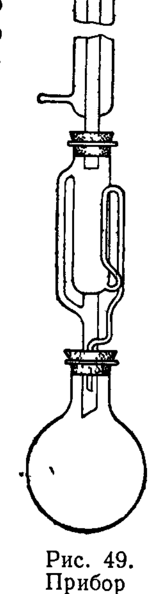


Рис. 49. Прибор Сокслета.

Рис. 50. Прибор Сокслета с пальцеобразным холодильником. Справа—змеевиковый подвесной холодильник.

Можно легко сконструировать по тому же принципу прибор для извлечения из большого количества твердого вещества, разумеется, не столь компактный, но работающий не менее эффективно.

Заслуживает внимания удобная насадка, предложенная для извлечения из больших количеств твердых веществ (рис. 51), которая может быть приспособлена к сосудам самого различного

размера. Когда отверстие 3 будет закрыто растворителем, стекающим из обратного холодильника в сосуд с веществом, жидкость в широкой и узкой трубках начнет подниматься, пока уровень ее не достигнет верхней точки сифона, после чего весь раствор из сосуда 1 полностью перельется в колбу 5. Петля на сифонной трубке предотвращает разрыв сифонируемой жидкости. Горло 2 служит для загрузки подлежащего извлечению материала в уже собранный прибор.

Так как при применении такой насадки стекающий с обратного холодильника растворитель попадает сразу на дно сосуда с подвергаемым извлечению веществом, то таким образом избегается каналообразование, которое часто наблюдается в аппаратах Сокслета обычного типа при падении капель растворителя с холодильника непосредственно на загруженное вещество.

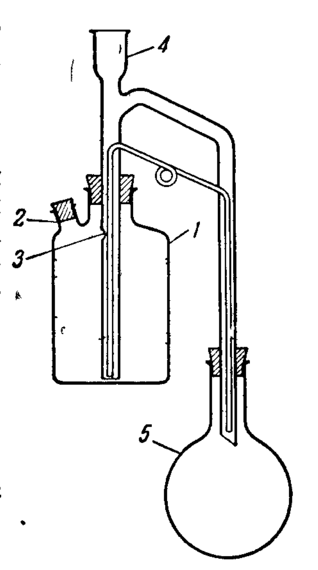


Рис. 51. Насадка для непрерывно-периодического извлечения твердых веществ:

1—сосуд с обрабатываемым материалом, 2—горло для загрузки, 3—отверстие во внешней трубке, 4—место присоединения обратного холодильника, 5—колба с растворителем.

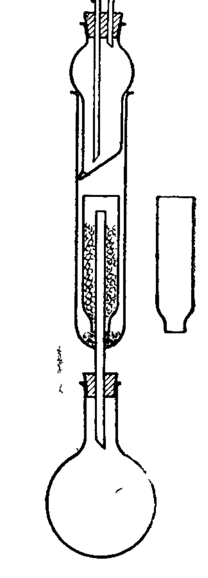


Рис. 52. Прибор для непрерывного извлечения твердых тел, снабженный скошенным пальцеобразным холодильником.

Тем же преимуществом (предохранение от каналообразования) обладает прибор, изображенный на рис. 52, действующий по принципу непрерывного извлечения. Обратный пальцеобразный холодильник в этом приборе имеет скошенное дно, вследствие чего растворитель стекает вниз по стенке внешней трубки. В прибор свободно вставлена широкая трубка (показанная на рисунке отдельно, справа). В пространство между этой широкой трубкой и центральной трубкой, впаянной в прибор, загружают подвергаемое обработке вещество. Растворитель непрерывно промывает вещество снизу вверх и стекает обратно в колбу через центральную трубку, которая должна быть достаточно широкой, чтобы не препятствовать одновременному движению паров и стекающей жидкости.

Один из наиболее существенных недостатков описанных выше приборов заключается в том, что извлечение производится холодным или лишь слегка теплым растворителем.

Для извлечения при температуре кипения растворителя были предложены различные конструкции приборов. Некоторые из них, действующие по принципу непрерывно-периодического извлечения, представлены на рис. 53 и не нуждаются в подробном объяснении.

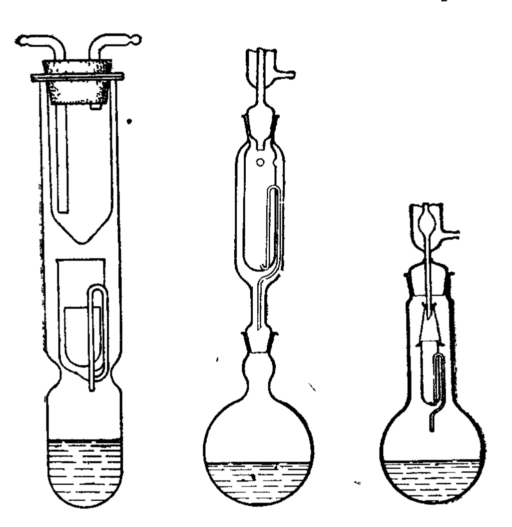


Рис. 53. Приборы для непрерывно-периодического извлечения из твердых тел при температуре кипения растворителя.

Менее совершенные, но более доступные приборы для непрерывного извлечения при температуре кипения растворителя, как, например, показанные на рис. 54, можно легко изготовить в лаборатории. Во многих случаях такие простейшие приборы дают очень хорошие результаты.

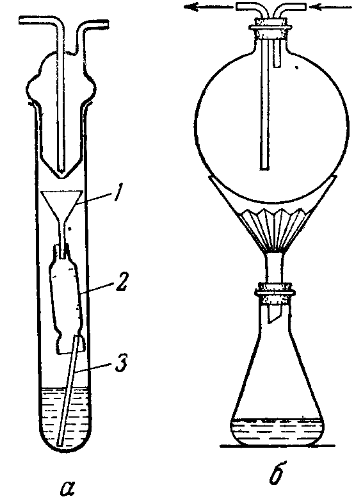


Рис. 54. Простейшие приборы для непрерывного извлечения при температуре кипения растворителя:

а—широкая пробирка с пальцеобразным холодильником: *1*—воронка; *2*—стеклянная гильза для вещества; *3*—стеклянная палочка; *б*—колба с воронкой и холодильником из круглодонной колбы.

Извлечение из жидкостей

При непрерывном извлечении из жидкостей применяют приборы различной конструкции в зависимости от удельного веса растворителя, т. е. от того, является ли данный растворитель более легким или более тяжелым, чем жидкость, подвергаемая обработке. В обоих случаях эффективность извлечения обусловлена прежде всего выбором подходящего растворителя, степенью диспергирования одной фазы в другой и длительностью их соприкосновения.

С целью извлечения вещества из жидкости легким растворителем можно воспользоваться аппаратом Сокслета. Для этого в нижнюю часть сифонной трубки вводят небольшое количество ртути, предотвращающей возможность сливания жидкости через сифон в колбу (рис. 55,*а*), а внутрь помещают воронку с длинной трубкой, которая оканчивается барботером из пористой стеклянной пластинки.

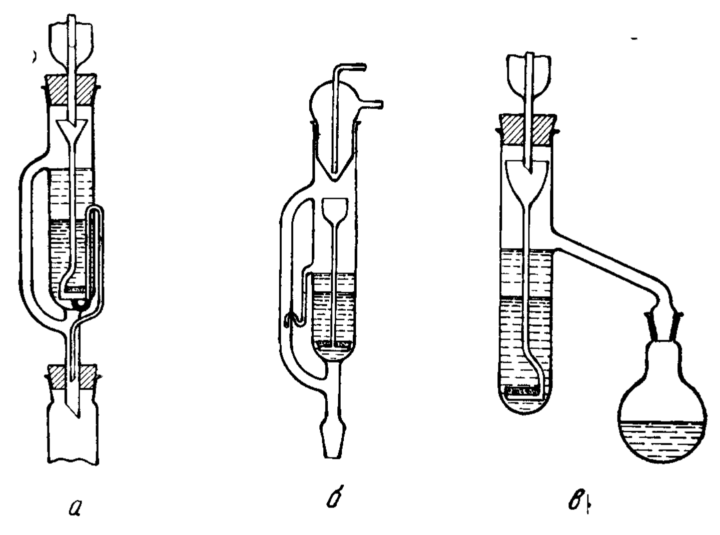


Рис. 55. Приборы для извлечения вещества из жидкости более легким растворителем:

а—прибор Сокслета с каплей ртути, запирающей сифонную трубку; *б*—прибор без сифонной трубки; *в*—упрощенная конструкция прибора.

Специальный прибор типа аппарата Сокслета, предназначенный только для извлечения из жидкостей легким растворителем, изображен на рис. 55,*б*. Наиболее простая конструкция (рис. 55,*в*) состоит из большой пробирки с широким боковым отводом, к которому присоединена колба с растворителем. В пробирку вставлена воронка, оканчивающаяся барботером из стеклянной пористой пластинки.

Для непрерывного извлечения из жидкости легким растворителем была предложена насадка (рис. 56), которая может быть присоединена к сосудам практически любого размера. Как только слой растворителя закроет нижнее отверстие переливной узкой трубки *3*, уровень жидкости начнет подниматься как в широкой, так и в узкой трубке, до достижения самой верхней точки последней.

В отличие от извлечения из твердых тел, необходимость извлечения из жидкостей при повышенной температуре встречается

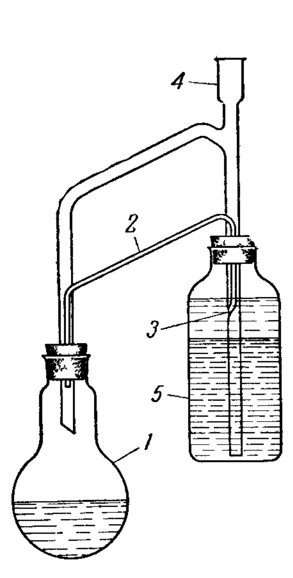


Рис. 56. Насадка для непрерывного извлечения из жидкости легким растворителем:

1—колба с растворителем; *2*—переливная трубка; *3*—нижнее отверстие переливной трубки; *4*—место присоединения обратного холодильника; *5*—сосуд, в котором происходит извлечение.

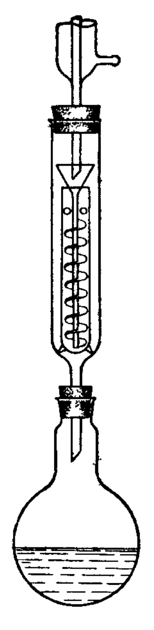


Рис. 57. Прибор для непрерывного извлечения из жидкой фазы легким растворителем при температуре кипения последнего.

значительно реже. Целесообразность этого приема может оправдываться только в том случае, если коэффициент распределения извлекаемого вещества при нагревании будет изменяться в пользу растворителя, которым производится извлечение (что далеко не всегда наблюдается) или же для предотвращения образования эмульсий.

На рис. 57 изображен довольно несложный прибор, при помощи которого можно осуществлять непрерывное извлечение из жидкости более легким растворителем при обогревании парами последнего.

Извлечение вещества из раствора более тяжелым растворителем требует некоторого изменения конструкции прибора.

Извлекающий растворитель проходит через раствор сверху вниз и сливается в колбу через отводную трубку, имеющую достаточно высокое колено, чтобы воспрепятствовать более легкому раствору попасть в ту же колбу. На схеме (рис. 58,*а*) изображен прибор типа Сокслета, но видоизмененный применительно к данной цели и снабженный вкладышем в виде стаканчика с рядом сосцевидных отростков с отверстиями на дне, служащим для лучшего распределения растворителя, стекающего с обратного холодильника.

На рис. 58,*б* показана более простая конструкция прибора, действующего по тому же принципу.

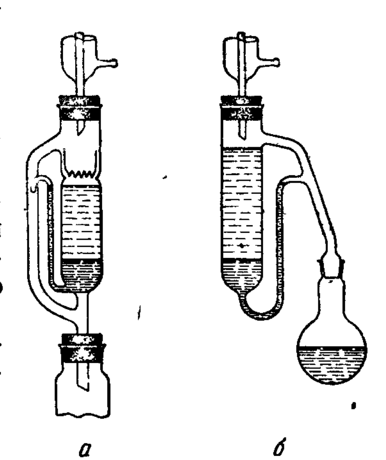


Рис. 58. Приборы для непрерывного извлечения из жидкой фазы более тяжелым растворителем:

а—прибор типа Сокслета с вкладышем для распределения капель растворителя в жидкости, подвергаемой извлечению; *б*—широкая пробирка с двумя отводными трубками.

НЕПРЕРЫВНОЕ ПРОТИВОТОЧНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Одним из наиболее совершенных способов извлечения в системе жидкость—жидкость является непрерывное противоточное извлечение, которое получило широкое распространение в промышленности и также может быть с успехом применено в лабораторных условиях. Частным случаем такого способа является непрерывное противоточное распределение, имеющее целью разделение смеси веществ, которые распределяются между двумя не смешивающимися друг с другом жидкими фазами в результате взаимного извлечения.

Для непрерывного противоточного извлечения пользуются колонками (рис. 59). Конструкция колонки должна быть такова, чтобы обеспечить наиболее тесный контакт между обеими жидкими фазами и в то же время избежать диффузии извлекаемого вещества внутри каждой фазы по всей длине рабочей части прибора. Для полного разделения слоев верхняя и нижняя части колонки, свободные от насадки, должны иметь достаточную высоту. Целесообразно использовать рубашку, чтобы вести процесс извлечения при любой постоянной температуре. Это обстоятельство особенно важно в тех случаях, когда обе жидкости плохо расслаиваются и повышение температуры позволяет преодолеть это затруднение.

Одна из жидких фаз является непрерывной, т. е. заполняет колонку, а другая проходит сквозь нее в виде отдельных мелких капель. Если непрерывной фазой является более тяжелая жидкость, то при постоянной скорости поступления обеих жидкостей границу раздела фаз устанавливают несколько выше верхнего края насадки и ниже места поступления тяжелой жидкости (верхняя пунктирная линия на рис. 59). Если же непрерывной является легкая фаза, то границу раздела фаз устанавливают ниже места поступления легкой жидкости (нижняя пунктирная линия на рис. 59). В обоих случаях высоту уровня регулируют с помощью нижнего крана колонки.

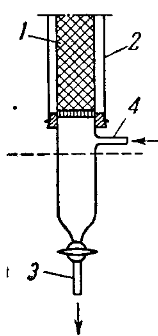


Рис. 59. Колонка для непрерывного противоточного извлечения:

1—насадка; 2—рубашка; 3, 4—трубки для впуска и выпуска тяжелой и легкой жидкости.

Процесс непрерывного противоточного извлечения в колонке весьма близок по своему характеру к процессу ректификации (см. гл. VII). В обоих процессах происходит непрерывное обогащение одной из фаз, движущихся по принципу противотока навстречу друг другу. На каждом сечении колонки происходит массообмен между фазами, определяемый законами фазового равновесия, в данном случае законом распределения вещества между двумя жидкостями.

Таким образом, успешная работа колонки для непрерывного противоточного извлечения определяется, с одной стороны, основными принципами фазового равновесия и массообмена между фазами, а с другой—механическими факторами, характеризующими контакт обеих фаз в противотоке, что зависит прежде всего от конструкции прибора и от относительной скорости движения фаз. Следовательно, зная состав обеих жидких фаз как при поступлении в колонку, так и при выходе из нее, а также коэффициент распределения извлекаемого вещества между данными жидкостями в условиях эксперимента, можно легко определить, при прочих равных условиях, сравнительную эффективность колонок, предназначенных для непрерывного противоточного извлечения.

Ввиду известного сходства процессов непрерывного противоточного извлечения и ректификации удобно характеризовать эффективность колонок для извлечения той же величиной, которая обычно используется для сравнительной оценки ректификационных колонок, а именно, числом теоретических тарелок (ч.т.т.). Эта величина может быть вычислена при помощи уравнений, отвечающих полному материальному балансу по всей длине рабочей части колонки с учетом взаимоотношений насыщений и равновесия в двух жидких фазах, или же рассчитана графически, аналогично определению ч. т. т. ректификационных колонок (см. гл. VII).

Для непрерывного разделения смеси двух веществ наиболее целесообразно вводить эту смесь в жидком состоянии (в случае твердых веществ—в растворе) в центральную часть колонки, а в верхнюю и нижнюю части колонки подавать чистые растворители, предварительно насыщенные друг другом.

Имеются указания на то, что насадка в колонке для извлечения далеко не всегда необходима и что в ряде случаев лучше пользоваться колонкой без насадки. Само собой разумеется, что при этом должно быть предусмотрено достаточно эффективное распределительное устройство для пропускания одной жидкости через другую в виде капель как можно меньшего размера.

При таком способе непрерывного извлечения всегда следует опасаться возникновения более или менее значительных вихревых движений в непрерывной фазе, что, естественно, может нарушить состояние фазового равновесия в каждом отрезке колонки, эквивалентном одной теоретической тарелке, и, следовательно, понизить эффективность прибора.

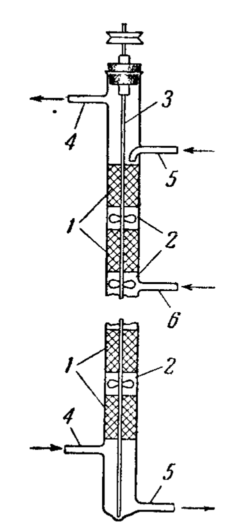


Рис. 60. Колонка для непрерывного противоточного разделения смеси веществ двумя растворителями:

1—насадка; 2—камеры смешения; 3—мешалка; 4—трубки для впуска легкого растворителя; 5—трубки для впуска и выпуска тяжелого растворителя; 6—трубка для введения смеси веществ, подлежащих разделению.

Нередко насадка дает совершенно противоположный эффект, облегчая разделение слоев предварительно эмульгированной смеси двух жидкостей. На этом принципе основана работа колонки для непрерывного разделения смеси веществ, схема которой приведена на рис. 60. Насадка из проволочной сетки расположена в колонке не непрерывно, а с промежутками, которые играют роль специальных смесительных камер. Вдоль всей колонки проходит ось мешалки, лопасти которой находятся в каждой смесительной камере.

В результате интенсивной работы мешалки в камерах происходит тесное смешение обеих фаз, тогда как в секциях с насадкой слои разделяются: капли тяжелого растворителя движутся вниз, а легкого—вверх. Таким образом, полностью ликвидируется возможность каналообразования в насадке и значительно увеличивается эффективность прибора сравнительно с колонкой со сплошной насадкой.

Высота секций с насадкой должна быть достаточной для разделения жидкостей, так как в противном случае одна фаза будет увлекаться другой фазой в направлении, противоположном ее начальному движению. Следует помнить, что не все растворители одинаково легко расслаиваются, и поэтому в разных случаях высота секций с насадкой должна быть различной.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, 1947, стр. 207.
Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 179.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 80.
Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. VI, стр. 423.
Seidell, Solubilities of organic compounds, 1941.

ГЛАВА VII

ПЕРЕГОНКА

Перегонка как средство очистки или разделения смеси веществ может быть применена лишь в том случае, если перегоняемое вещество достаточно устойчиво к нагреванию и практически не разлагается при температуре кипения.

Обычно даже при перегонке чистых веществ температура кипящей жидкости вследствие перегрева несколько выше, чем температура пара. Значительные перегревы, возникающие при отсутствии центров кипения в перегоняемой жидкости, приводят к сильным толчкам, в результате которых вещество вместе с загрязнениями может быть переброшено в приемник. Чтобы избежать этого, в колбу с жидкостью, подвергаемой перегонке, вносят запаянные с одного конца капилляры, кусочки пористой глины и тому подобные вспомогательные средства, способные служить центрами кипения. Следует избегать часто рекомендуемого внесения кусочков пемзы, так как легкая пемза при кипении, как правило, плавает на поверхности жидкости, в то время как местные перегревы возникают чаще всего в слоях жидкости, близких ко дну колбы.

Желательно, чтобы горла колб, применяемых для перегонки как при атмосферном давлении, так и в вакууме, были сужены в верхней части, как показано на рис. 61. Таким образом, значительно уменьшается поверхность соприкосновения пробки с горячими парами перегоняемой жидкости и, кроме того, при этом можно пользоваться пробками одного размера.

Муфты обыкновенных холодильников могут быть значительно уже, чем это принято. Вполне достаточно, чтобы между форштоссом и внутренней поверхностью муфты холодильника был просвет 3—5 *мм*. Такие холодильники прочнее, легче и удобнее для работы и, кроме того, скорость течения воды в них больше.

Обычно при перегонке жидкостей, кипящих выше 120°, пользуются так называемым воздушным холодильником, т. е. обыкновенной стеклянной трубкой, которая охлаждается окружающим воздухом. При этом, вследствие малой теплопроводности воздуха, приходится либо применять достаточно длинную трубку, либо вести перегонку очень медленно, особенно в случае жидкостей, кипящих ниже 150—160°. Можно легко обойти это за-

труднение, применяя холодильник с муфтой, где охлаждение осуществляется путем принудительной циркуляции не воды, а воздуха, просасываемого, например, при помощи водоструйного насоса. Таким образом, эффективность воздушного холодильника намного увеличивается.

Удобна конструкция прибора с шлифом (рис. 62), позволяющая перейти от нагревания с обратным холодильником к перегонке, не прекращая нагревания и не отъединяя холодильник. Для этого достаточно повернуть холодильник на шлифу на 180°.

Рис. 61. Горло колбы для перегонки.

Рис. 62. Соединение перегонной колбы с холодильником, позволяющее переходить от нагревания с обратным холодильником к перегонке.

Часто при перегонке веществ с высокой температурой плавления возникает опасность закупорки отводной трубки перегонной колбы. В этом случае применяют колбы специальной конструкции, например перегонную колбу с саблеобразным отводом. При отсутствии такой колбы можно ввести в отводную трубку обыкновенной перегонной колбы проволоку из платины (или, если это допустимо, из другого металла); один конец проволоки погружен в кипящую жидкость, а другой достигает конца отводной трубки. Вследствие высокой теплопроводности металла таким образом можно избежать преждевременной кристаллизации вещества. Также следует помнить, что при перегонке бензола в зимнее время, когда температура воды в водопроводной сети может быть ниже +5°, возможна кристаллизация бензола в форштоссе холодильника и закупорка последнего.

Вопросы, связанные с точностью показаний термометров, их проверкой и установлением поправок, освещаются в гл. IX (стр. 188).

ДРОБНАЯ ПЕРЕГОНКА

Дробная перегонка служит для разделения однородной смеси жидкостей, кипящих при различной температуре и не образующих друг с другом постоянно кипящих смесей. В основе всякой дробной перегонки лежит закон фазового равновесия в системе жидкость—пар, открытый Д. П. Коноваловым: «пар обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости понижает ее температуру кипения».

Как видно на кривой (рис. 63), паровая фаза при любой температуре кипения содержит большее количество низкокипящего компонента, чем жидкая фаза; при этом каждой температуре кипения соответствуют строго определенные составы жидкости и пара. Таким образом, пар, образующийся из кипящей бинарной смеси, всегда содержит оба компонента, но обогащен более летучим из них. При полной конденсации такого пара получается жидкость с тем же составом, что и пар. При вторичной перегонке этой жидкости вначале образуется пар, еще более обогащенный легкокипящим компонентом. Следовательно, в результате многократного повторения условий фазового равновесия (перегонки) для каждой первой фракции можно в конечном счете получить в первой фракции от последней перегонки низкокипящий компонент смеси, не содержащий другого компонента. Соответственно, последняя фракция будет состоять из чистого высококипящего компонента первоначальной смеси. В этом по существу и заключается принцип разделения смеси жидких веществ путем дробной перегонки.

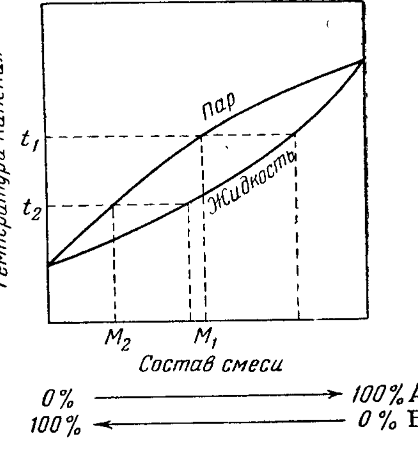


Рис. 63. Диаграмма фазового равновесия бинарной смеси в системе жидкость—пар:

A—высококипящий компонент; B—низкокипящий компонент.

Практически существуют два основных типа дробной перегонки:

1) последовательная многократная дробная перегонка;

2) точная дробная перегонка (ректификация), осуществляемая в одну операцию.

В первом случае поступают следующим образом. Смесь перегоняют, собирая несколько фракций либо в заранее намеченных температурных интервалах, либо в температурных интервалах, определяемых изменениями скорости перегонки. Затем подвергают перегонке первую фракцию, от которой в свою очередь отгоняют одну или две фракции; перегонку ведут до тех пор, пока температура паров не достигнет верхнего предела, наблюдавшегося при первоначальной перегонке этой фракции. К остатку прибавляют вторую фракцию и продолжают перегонку таким образом до конца. Так повторяют несколько раз, собирая фракции в первоначальных температурных интервалах или же сужая пределы кипения основных фракций.

Для увеличения эффективности разделения смеси и, следовательно, для уменьшения числа перегонок следует пользоваться дефлегматорами. Сущность действия дифлегматоров состоит в том, что вследствие охлаждения происходит частичная конденсация пара и температура его понижается. Как видно из рис. 63, при понижении температуры пара от t_1 до t_2 содержание низкокипящего компонента возрастает от M_1 до M_2. При этом происходит частичное удаление высококипящего компонента, конденсирующегося в жидкость, стекающую обратно в колбу в составе конденсата или так называемой флегмы.

В лабораториях применяют дефлегматоры самых различных конструкций. Некоторые из них изображены на рис. 64.

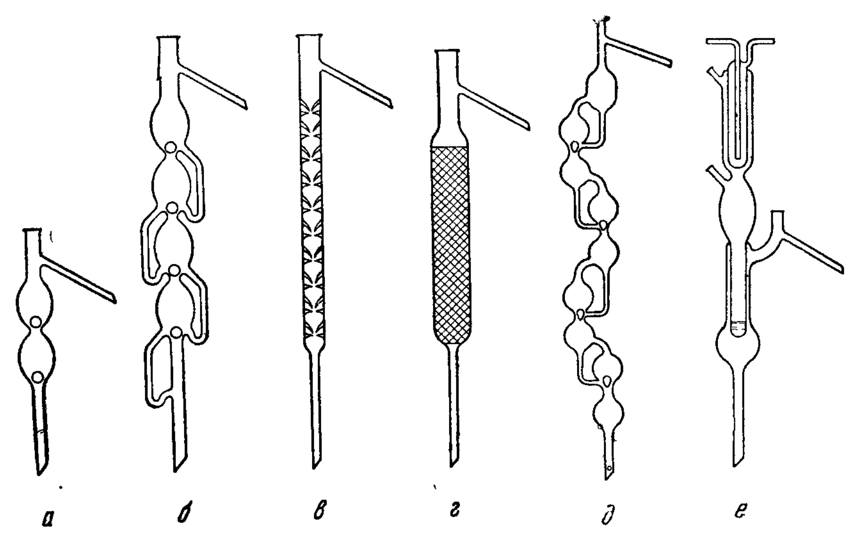


Рис. 64. Дефлегматоры:

а, б—шариковые; *в*—елочный; *г*—с насадкой; *д*—Арбузова; *е*—Гана.

Следует помнить, что дефлегматорами можно пользоваться лишь при многократной дробной перегонке. Для ректификации смеси относительно близко кипящих жидкостей эти приборы практически непригодны ввиду их весьма незначительной эффективности.

Часто применяемые в лабораториях шариковые дефлегматоры (рис. 64, *а* и *б*) наименее эффективны; если же на дно каждого шарика такого дефлегматора не помещать ни металлической сетки, ни стеклянного шарика, то эффективность их становится такой же малой, как у пустой цилиндрической стеклянной трубки.

Из других типов дефлегматоров без насадки более эффективны дефлегматоры Арбузова (рис. 64,*д*) и Гана (рис. 64,*е*); в последнем охлаждающей поверхностью является поверхность внутренней трубки, содержащей жидкость, кипящую при температуре, средней между температурами кипения обоих компонентов смеси. Лучшие результаты дают дефлегматоры с насадками (рис. 64,*г*); к этим дефлегматорам следует отнести и елочный дефлегматор (рис. 64,*в*). Об эффективности дефлегматоров сравнительно с ректификационными колонками см. стр. 119, 121, 123.

Нередко дробную перегонку лучше проводить при уменьшенном давлении, особенно в тех случаях, когда компоненты смеси имеют близкие температуры кипения, но относятся к разным группам органических соединений, например к спиртам и углеводородам. Различие в температурах кипения таких веществ в вакууме может быть значительно бо́льшим, чем при атмосферном давлении, и разделение такой смеси будет соответственно легче.

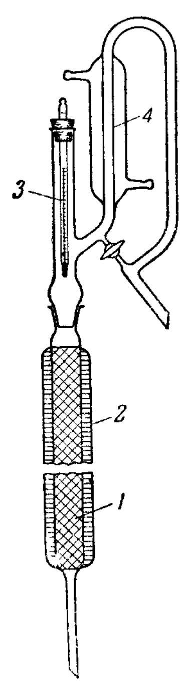


Рис. 65. Лабораторная ректификационная колонка:

1—насадка; 2—изоляция; 3—термометр; 4—конденсатор для частичной или полной конденсации пара с регулируемым отбором дестиллата.

Другой тип дробной перегонки, ректификация, преследует цель—объединить в одном приборе, ректификационной колонке, в одну операцию столько отдельных процессов перегонки, сколько необходимо для полного разделения смеси. Другими словами, в ректификационной колонке должен быть создан последовательный ряд фазовых равновесий между стекающей обратно флегмой и поднимающимся вверх паром в условиях известного температурного градиента по всей длине колонки. При этом высококипящий компонент будет все время частично конденсироваться из паровой фазы, а низкокипящий будет частично испаряться из флегмы.

При полной конденсации пара и отсутствии отбора дестиллата в колонке через некоторое время устанавливается равновесие, характеризующееся одинаковым составом пара и флегмы на каждом сечении колонки. В результате пар (или флегма), находящийся в верхней части колонки, будет в максимальной степени, в зависимости от эффективности прибора, обогащен низкокипящим компонентом, а жидкость в кубе будет в максимальной степени обогащена высококипящим компонентом.

Обычная лабораторная колонка, схематически изображенная на рис. 65, состоит из длинной стеклянной трубки, наполненной

насадкой *1* и снабженной изоляцией *2*. К верхней части колонки присоединен конденсатор *4*, устройство которого позволяет частично или полностью конденсировать проходящие через колонку пары и отбирать при помощи крана любое количество дестиллата.

Сравнительную эффективность ректификационных колонок удобнее всего оценивать числом теоретических тарелок (ч.т.т.). Этот термин был предложен на основе того представления, что в идеальной тарельчатой колонке на каждой тарелке устанавливается полное фазовое равновесие между обоими компонентами смеси в системе пар—жидкость. Поэтому под одной «теоретической тарелкой» подразумевается такая часть колонки, в которой пар, проходящий вверх через ее верхнюю границу, находится в состоянии фазового равновесия с флегмой, стекающей вниз через ее нижнюю границу.

Предположим, что выходящий из колонки пар содержит 90% низкокипящего компонента А и 10% высококипящего компонента В и что пар этого состава находится в фазовом равновесии с жидкостью, содержащей 70% компонента А и 30% компонента В. Отсюда следует, что то сечение колонки, где находится флегма указанного состава, будет являться нижней границей последней теоретической тарелки. Пар в данной точке также содержит 70% компонента А и 30% компонента В и находится в фазовом равновесии с флегмой, состоящей, например, из 50% компонента А и 50% компонента В. Следовательно, то сечение колонки, через которое стекает флегма последнего указанного состава, будет нижней границей предпоследней теоретической тарелки и т. д. Поэтому простая перегонка смеси без применения колонки, а непосредственно из куба в холодильник, отвечает работе максимально одной теоретической тарелки.

Колонки одинаковой высоты могут иметь для одной и той же смеси различное ч.т.т., в зависимости от конструкции колонки, характера насадки и режима работы. Поэтому другой величиной, характеризующей эффективность ректификационных колонок, является высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (в.э.т.т.), получаемая делением высоты данной колонки на ч.т.т. Однако следует иметь в виду, что увеличение высоты насадки не приводит к пропорциональному увеличению ч.т.т., так как в.э.т.т. при этом несколько возрастает. Таким образом, при простом удлинении колонки определенного типа, наряду с улучшением ее абсолютной эффективности (ч.т.т.) имеет место ухудшение относительной эффективности (в.э.т.т.). Лучшие современные лабораторные ректификационные колонки имеют в.э.т.т. около 1 *см*.

Ниже приведены требования, предъявляемые к конструкции колонки и режиму ректификации. Соблюдение этих требований

необходимо для правильной и эффективной работы ректификационной колонки.

Изоляция. Колонка должна быть снабжена термоизоляцией, обеспечивающей максимальное приближение к адиабатическим условиям. В процессе достижения равновесного состояния в колонке обмен компонентами смеси между паром и флегмой, т. е. одновременное и примерно эквимолекулярное испарение из флегмы низкокипящей жидкости и конденсация находящейся в парах высококипящей жидкости, происходит только за счет температурного градиента по всей высоте колонки. При всяком значительном нарушении адиабатических условий, а именно, при перегревании или охлаждении стенок колонки, правильная работа ректификационной колонки будет нарушена и эффективность ее может быть снижена в несколько раз. Главным образом по этой причине обычные лабораторные дефлегматоры, не имеющие изоляции, весьма мало пригодны для однократного разделения жидких смесей. Наиболее эффективные из них (например типа елочного дефлегматора или дефлегматора Арбузова) имеют в.э.т.т. в среднем всего лишь 10—25 *см*.

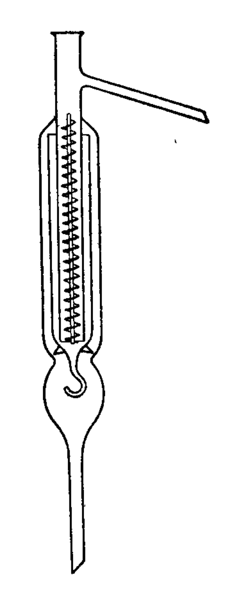


Рис. 66. Колонка Видмера.

Для исправления этого недостатка была предложена так называемая колонка Видмера (рис. 66). В этом приборе пары сначала поднимаются вверх по внешней трубке, затем спускаются по средней трубке и, наконец, снова поднимаются по внутренней трубке со спиральной насадкой. Флегма стекает обратно в колбу через небольшую, изогнутую крючком трубку, играющую роль жидкостного затвора.

Однако такую конструкцию все же нельзя считать удачной. Важнейший недостаток колонки Видмера заключается в том, что внутренняя трубка с насадкой обогревается паром, имеющим более высокую температуру, вследствие чего происходит перегрев центральной ректифицирующей части колонки. Следует помнить, что перегревание стенок колонки, вызывающее резкое уменьшение количества флегмы, оказывает гораздо более вредное влияние на процесс ректификации, чем некоторое охлаждение. Кроме того, в средней трубке колонки Видмера обе фазы движутся в одном направлении, и, следовательно, нарушается принцип противотока, необходимый для правильной работы колонки. В результате по своим разделяющим свойствам колонка Видмера не превосходит обычного елочного дефлегматора.

Изоляцию ректификационных колонок осуществляют различными способами. Применение эвакуированной и посеребренной изнутри муфты целесообразно, но наиболее эффективна такая изоляция при низкой температуре, например при разгонке смесей, кипящих ниже 0°. Обычно колонку изолируют асбестом, пробковой крошкой, магнезиальной массой и т. п., но так как при этом все же происходит некоторая потеря тепла вследствие излучения, то лучше всего сочетать изоляцию с внешним обогревом. Спираль электрообогрева желательно расчленить на несколько секций с самостоятельным регулированием каждой из них так, чтобы различию температур на разных сечениях колонки соответствовало последовательное изменение интенсивности обогрева по всей высоте изоляции. Во избежание весьма нежелательного перегрева стенок колонки в изоляции следует поддерживать температуру на 2—5° ниже, чем внутри колонки. При этом в результате частичной потери тепла количество флегмы, возвращающейся в перегонный сосуд из колонки, должно быть в 1,2—1,3 раза больше количества флегмы, стекающей из конденсатора, находящегося в верхней части колонки.

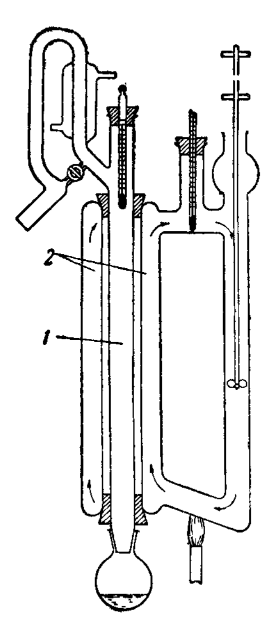


Рис. 67. Колонка с воздушной изоляцией и обогревом жидкостью в рубашке с двойными стенками:
1 — колонка; 2 — рубашка.

Для регулирования внешнего обогрева колонки удобно применять съемную рубашку в виде цилиндрического сосуда с двойными стенками, между которыми циркулирует нагретое масло или другая жидкость (рис. 67). Между рубашкой и колонкой остается слой воздуха, играющего роль изоляции, а постепенное охлаждение жидкости, движущейся в рубашке снизу вверх, создает необходимый перепад температуры в соответствии с изменением температуры внутри колонки.

Количество флегмы. Максимальная эффективность ректификационной колонки может быть достигнута лишь при достаточном количестве флегмы, орошающей насадку по всей высоте. Для этой цели служит так называемый конденсатор (головка) (рис. 68), присоединенный к верхней части колонки.

Известны конденсаторы с частичной конденсацией паров (дефлегматоры), при применении которых часть паров не сжижается, а проходит через конденсатор и поступает в нисходящий холодильник для образования дистиллата. Для частичной конденсации необходимо тщательно поддерживать определенную температуру жидкости, проходящей через муфту конденсатора, что может быть достигнуто при помощи различных терморегулирующих приспособлений.

Конденсаторы с полной конденсацией и краном для отбора дестиллата не требуют соблюдения строго определенной температуры. В них происходит полная конденсация всех паров, прошедших через колонку, причем перегонка может совсем не происходить (при закрытом кране) или же итти с любой скоростью.

Значение конденсатора для эффективности работы колонки очень велико. Даже обычные лабораторные дефлегматоры, мало пригодные для ректификации, увеличивают свою эффективность на 2—3 теоретических тарелки при соединении с конденсатором (табл. 33).

Некоторые конденсаторы сконструированы таким образом (рис. 68, *а*), что можно использовать их как для частичной, так и для полной конденсации пара. Кран, служащий для регулирования скорости перегонки, или для отбора проб, должен быть припаян возможно ближе к конденсатору на узкой трубке, чтобы перед краном задерживалось как можно меньшее количество конденсата.

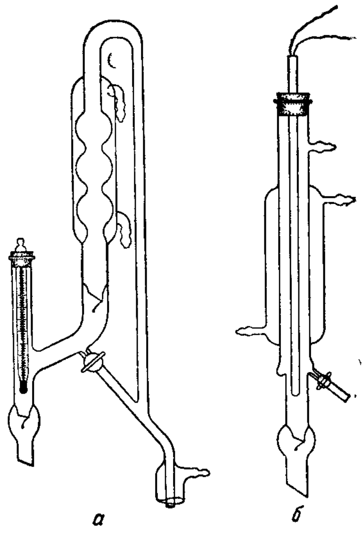


Рис. 68. Различные типы конденсаторов (головок):
а—конденсатор частичной или полной конденсации; *б*—конденсатор полной конденсации с термопарой.

Эффективность работы колонки в значительной степени характеризуется отношением количества флегмы, стекающей обратно в перегонный сосуд, к количеству дестиллата в единицу времени. Это отношение называется *флегмовым числом*. С увеличением флегмового числа возрастает, при прочих равных усло-

Таблица 33

Влияние конденсатора на эффективность дефлегматоров

Дефлегматор	Характеристика дефлегматора	ч. т. т. без конденсатора	ч. т. т. с конденсатором
Елочный	высота 20 *см*	1,0—2,0	4,0—5,0
Елочный	» 52 »	3,2	6,0—7,0
Арбузова	8 шариков диаметром 4 *см*	1,5—3,0	5,0—5,5

виях, разделяющая способность колонки. Отсюда следует, что колонка имеет максимальное ч.т.т. при флегмовом числе, равном бесконечности, т. е. при полной конденсации пара без отбора дестиллата. Но при большом флегмовом числе очень мала скорость перегонки; следовательно, при ректификации смеси жидкостей, мало отличающихся друг от друга по температуре кипения, необходимость поддержания высокого флегмового числа приводит к значительному снижению производительности.

Теоретически производительность работы колонки может быть повышена за счет увеличения скорости испарения при сохранении того же флегмового числа или же путем увеличения диаметра колонки; однако в действительности это не всегда удается. Поэтому для увеличения производительности рекомендуется варьировать флегмовое число в процессе перегонки: пока температура пара в верхней части колонки не повышается, можно перегонять основную фракцию с большей скоростью, поддерживая флегмовое число в пределах от 5 : 1 до 10 : 1, при подъеме же температуры, т. е. при отборе промежуточной фракции, следует замедлить перегонку, увеличив флегмовое число до 30 : 1—60 : 1. Промежуточные фракции при хорошем разделении смеси, содержащей от 5 до 95% мол. одного из компонентов, не должны превышать 5—10% от объема всей смеси.

Перед началом перегонки следует добиться установления равновесия в колонке, что обычно требует 2—3 час., а иногда и более продолжительного времени от начала кипения смеси. Признаком установления равновесия является постоянство температуры пара в верхней части колонки. При отборе дестиллата температура пара не должна сразу повышаться, а при закрывании крана—понижаться. В случае, если это наблюдается, через 10—15 мин. повторяют отбор дестиллата, увеличив флегмовое число, и в случае надобности усиливают испарение.

При большой скорости испарения кипящей смеси может возникнуть опасность захлебывания, особенно в нижней, суженной, части колонки, когда флегма не в состоянии стекать обратно в перегонный сосуд. Чтобы избежать этого явления, нарушающего нормальную работу колонки, желательно пользоваться приспособлением, показанным на рис. 69; действие этого приспособления не нуждается в объяснении.

Так как наиболее выгодный режим работы колонки находится на границе захлебывания, то требуется постоянное внимание, чтобы не допустить последнего.

Насадка. Одним из важнейших условий, определяющих эффективность работы ректификационной колонки, является тип насадки, от которого зависит в первую очередь величина поверхности соприкосновения обеих фаз, следовательно, скорость достижения равновесия и ч.т.т. при прочих равных условиях.

Стеклянные колонки типа елочного дефлегматора (с наколкой стенок) также можно рассматривать как колонки с насадкой. Такие колонки, в зависимости от вида наколки, могут быть достаточно эффективными. Кроме того, они удерживают мало флегмы и поэтому удобны для ректификации малых количеств жидкости. Так, например, при помощи колонки с елочной наколкой, имеющей высоту 36 *см* и внутренний диаметр 7 *мм* и снабженной изоляцией и конденсатором, можно успешно ректифицировать 10 *мл* смеси равных количеств жидкостей, отличающихся друг от друга по температуре кипения на 10—15°.

Чаще всего применяются колонки с насыпной насадкой. Наиболее простым, но в то же время и наименее эффективным типом насадки являются обыкновенные стеклянные бусы. Лучший результат дают стеклянные или фарфоровые кольца или короткие обрезки трубок, у которых внешний диаметр равен высоте. Большое значение имеет размер колец: с уменьшением диаметра колец увеличивается эффективность насадки, хотя при этом следует иметь в виду, что применение колец очень малого размера значительно увеличивает сопротивление в колонке. В табл. 34 приведены данные, характеризующие изменения в.э.т.т. насадки из стеклянных колец различного диаметра, полученные при разгонке смесей уксусной кислоты с водой.

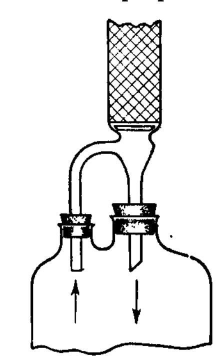


Рис. 69. Способ присоединения колонки к перегонному сосуду, позволяющий избегать «захлебывания».

Наиболее совершенной, повидимому, является насадка из отрезков проволочной или стеклянной спирали. В такой насадке достигается наибольшая поверхность жидкой фазы, и, следовательно, наилучший контакт между паром и флегмой. Спирали изготовляются из проволоки или из стеклянной нити. Проволоку, лучше всего из нержавеющей стали, нихрома или никелина диаметром 0,2—0,3 *мм*, или размягченную над пламенем стеклянную нить навертывают на металлический стержень подходящего диаметра так, чтобы промежутки между витками были примерно равны диаметру нити, после чего спираль разрезают на куски нужного размера. Удобнее изготовлять спираль из проволоки, но такая насадка легче подвергается коррозии, чем спираль из стекла.

На работу колонки с насадкой из проволочных или стеклянных спиралей большое влияние оказывает число витков в каждом отрезке спирали. Чем меньше число витков, тем больше поверхность флегмы в колонке и, следовательно, тем эффективнее данная насадка. Лучше всего пользоваться спиралями, имеющими от $^3/_4$ до $1^1/_2$ витка. Увеличение числа витков сопровождается

Таблица 34

Зависимость эффективности насадки от диаметра колец при разгонке смеси уксусной кислоты и воды

Средний диаметр колец в *см*	в.э.т.т. в *см*	Средний диаметр колец в *см*	в.э.т.т. в *см*
0,16	10,2	0,63	25,4
0,32	15,2	1,59	59,2
0,40	19,0	2,54	133,3

увеличением в.э.т.т. в 2—3 раза. Относительная эффективность различных насадок ясно видна из табл. 35, данные которой получены при разгонке смеси четыреххлористого углерода с бензолом.

Обычно одновитковые спирали дают в.э.т.т. 3—7 *см*, но в некоторых случаях эта величина может достигнуть 1,5 *см* и меньше, в зависимости от конструкции колонки и диаметра спиралей. Последний фактор имеет значение не меньшее, чем в случае насадки из стеклянных колец. Так, было показано, что колонка с насадкой из одновитковых спиралей диаметром 2,4 *мм*, сделанных из стальной проволоки толщиной 0,25 *мм*, имеет в.э.т.т. 2,2—2,6 *см* (56—67 теоретических тарелок при высоте рабочей части колонки 150 *см*); уменьшение же диаметра спирали до 1 *мм* дает улучшение эффективности примерно в 2 раза: в.э.т.т. равна 1,2—1,4 *см* (20—23 теоретических тарелки при высоте колонки 28 *см*). Стеклянные спирали такого размера

Таблица 35

Сравнительная характеристика различных насадок при разгонке смеси четыреххлористого углерода и бензола

Насадка	Свободное пространство в %	Поверхность насадки в $см^2/мл$	Количество флегмы в колонке в *мл* на 1 *мл* насадки	в.э.т.т. в *см*
Проволочные спирали с одним витком	79,8	22,30	0,129	5,0
Стеклянные кольца 5,6 × 5,6 *мм*	66,2	4,46	0,089	9,0
Проволочные спирали с двумя витками	85,5	14,40	0,110	9,4
Цепочки	76,0	6,73	0,029	9,4
Проволочные спирали с шестью витками	88,4	11,38	0,082	15,7

трудно изготовить своими силами. В лабораторных условиях можно сделать спирали с внутренним диаметром 3—4 *мм* при толщине стеклянной нити 1 *мм*, но насадки из таких спиралей дают в.э.т.т. 5—8 *см*.

Общим недостатком ректификационных колонок с насыпными насадками является недостаточная равномерность расположения насадки и как следствие этого неравномерное распределение флегмы в поперечном сечении колонки. Это может привести к так называемому каналообразованию, когда флегма будет стекать вниз не в виде пленки, а относительно толстыми струйками по путям наименьшего для нее сопротивления, в результате чего будет уменьшаться поверхность соприкосновения пара с жидкостью. Чтобы избежать каналообразования, рекомендуется вводить в колонку прослойки из другого насадочного материала или же применять колонки не с гладкими стенками, а с небольшими поперечными перетяжками, поскольку каналообразование чаще всего наблюдается вдоль стенок колонки.



Рис. 70. Спиральная сетчатая насадка.

Хорошие результаты дает насадка из металлической сетки, расположенной в виде спирали вокруг вертикального стержня, проходящего через центр колонки (рис. 70). Такая насадка имеет небольшое сопротивление и обеспечивает большую поверхность соприкосновения фаз.

На рис. 71 изображена колонка своеобразного устройства. Ректификация жидкости происходит в кольцевом пространстве между двумя трубками, имеющем ширину 0,75 *мм* и высоту 305 *мм*. Такая колонка может быть использована для перегонки 5—100 *мл* смеси, причем в пространстве, где происходит ректификация, удерживается 1,0—1,5 *мл* жидкости. При режиме полной конденсации эта колонка имела 86 теоретических тарелок (!) (для смеси *н*-гептана с метилциклогексаном).

Значительного увеличения эффективности колонок можно добиться в том случае, если флегма заполнит весь свободный объем насадки, а пузырьки пара будут проходить сквозь жидкость, создавая таким образом паро-жидкостную эмульсию. Для достижения такого режима работы колонки необходимо, чтобы в начале перегонки была создана достаточно большая скорость испарения кипящей смеси и чтобы нижний слой насадки имел свободное сечение на 15—20% меньше, чем остальная часть насадки. При этом резко возрастают длительность и поверхность контакта фаз в системе пар—жидкость но одновременно возникает неудобная для работы значительная разность давлений между нижней и верхней частями прибора. Для поддержания такого режима необходимо строго соблюдать установленную скорость испарения смеси.

В опытах со смесью бензола с дихлорэтаном в условиях полной конденсации пара при переходе от обычного режима к режиму эмульгирования эффективность колонки с насадкой из стеклянных колец увеличивалась с 5—7 до 16,2 теоретической тарелки, а со смесью бензола с четыреххлористым углеродом—с 9,25 до 24 теоретических тарелок. При отборе дестиллата получались аналогичные результаты. В ряде случаев использование такого режима работы ректификационной колонки может оказаться в лабораторных условиях необходимым.

Рис 71 Колонка для ректификации в пространстве между двумя трубками

1—сердечник соленоида для поднятия клапана при отборе проб, 2—шлиф, 3—гильза для термометра, 4—распределитель флегмы, 5 — магнезитовая термоизоляция, 6—посеребренная вакуум-рубашка, 7—внешняя трубка колонки с внутренним диаметром 8 *мм*, 8—внутренняя трубка колонки с внешним диаметром 6,5 *мм*, 9—пришлифованное гнездо клапана

Высота колонки. Ректификационная колонка должна быть достаточной высоты, чтобы при данной конструкции и при данном типе насадки иметь такое ч.т.т., которое необходимо для разделения смеси, подвергаемой перегонке.

Следует, однако, помнить, что с увеличением высоты колонки относительная эффективность ее, выраженная в в.э.т.т., падает. Особенно резкое увеличение в.э.т.т. наблюдается в случае колонок с небольшим диаметром, например 20 *мм*.

Кроме того, увеличение высоты колонки ограничено объемом перегоняемой жидкости. Слишком высокие колонки неудобны для перегонки малых количеств жидкости, так как сравнительно много жидкости в виде флегмы будет удерживаться в насадке.

Ректификационная колонка с высотой рабочей части 25—60 *см* и диаметром 8—12 *мм* может быть использована для разгонки многих смесей, встречающихся в лабораторной практике, и эквивалентна при этом 7—15 теоретическим тарелкам. Известно, что для разделения бензола и толуола достаточна колонка в 12 теоретических тарелок.

Определение ч.т.т., характеризующего эффективность колонки, как правило, производится в условиях полной конденсации без отбора дестиллата, т. е. при флегмовом числе, равном бесконечности. Таким образом, из расчета исключается важный фактор, влияющий на ч.т.т., а именно, флегмовое число, и полученное ч.т.т. является

максимально возможным. Удобнее всего, чтобы жидкости, используемые для определения ч.т.т., состояли из компонентов, не дающих друг с другом азеотропных смесей и подчиняющихся закону Рауля*.

Желательно, чтобы различие в температурах кипения компонентов смеси в известной мере соответствовало предполагаемой эффективности испытываемой колонки. Чаще всего пользуются следующими смесями:

Бензол (темп. кип 80,4°) — дихлорэтан (темп. кип 83,7°)
Бензол (темп. кип 80,4°) — четыреххлористый углерод (темп кип 76,8°)
Бензол (темп кип. 80,4°) — *н*-гептан (темп кип 98,4°)
Бензол (темп кип 80,4) — толуол (темп кип 110,5°)

Применяют также и другие смеси при условии, что данные о фазовом равновесии их известны.

По достижении равновесия в колонке, работающей на режиме полной конденсации, отбирают одновременно пробы дестиллата и жидкости, находящейся в перегонном сосуде, и определяют их состав. Такой анализ удобнее и быстрее всего производить путем определения показателя преломления смеси. Полученные данные используются для определения ч.т.т.

Для бинарных смесей, подчиняющихся закону Рауля, действительно уравнение

$$\frac{x_1}{y_1} : \frac{x_2}{y_2} = \left(\frac{P_x}{P_y}\right)^n = \alpha^n$$

где x_1 и y_1—молярные доли низкокипящего и высококипящего компонентов в смеси на выходе из колонки;
x_2 и y_2—молярные доли низкокипящего и высококипящего компонентов в смеси, находящейся в перегонном сосуде;
P_x и P_y—давления пара чистых компонентов при температуре кипения смеси;
n—ч.т.т.;
$\alpha = \frac{P_x}{P_y}$—коэффициент относительной летучести.

Отсюда

$$n = \frac{\lg\left[\frac{x_1 \cdot y_2}{x_2\ y_1}\right]}{\lg\alpha}$$

* Давление пара каждого компонента над смесью прямо пропорционально его молярной концентрации в смеси.

Из полученного ч.т.т. следует вычесть 1 теоретическую тарелку, которая характеризует фазовое равновесие между жидкостью, находящейся в перегонном сосуде, и паром, поступающим в нижнюю часть колонки. Если для анализа берут не жидкость из перегонного сосуда, а флегму, стекающую с нижней части колонки, то полученное ч.т.т. будет относиться только к самой колонке, и уменьшать его на единицу не нужно. Приспособление для измерения количества и отбора флегмы при работе колонки показано на рис. 72.

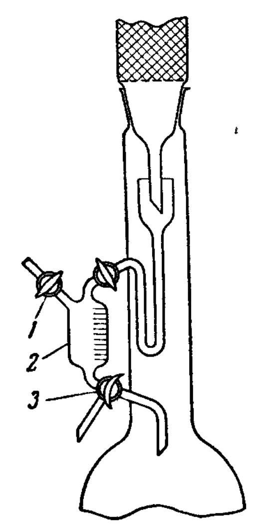


Рис. 72. Приспособление для измерения количества и отбора флегмы при работе колонки:

1—кран, открываемый при заполнении измерителя; 2—измеритель; 3 — трехходовой кран для взятия пробы.

Коэффициент относительной летучести α может быть приближенно вычислен также по другой формуле, исходя из температур кипения обоих компонентов смеси:

$$\lg\alpha = \frac{\Delta t}{T}(3{,}99 + 0{,}00193 \cdot T)$$

где Δt — разность температур кипения компонентов смеси;

T — абсолютная температура кипения смеси.

Эта формула дает довольно точные величины α для идеальных бинарных смесей.

Величина α^n характеризует зависимость между ч.т.т., необходимым для разделения бинарной смеси, и относительной летучестью компонентов этой смеси. Найдено, что при $\alpha^n \gg 90$ достигается очень хорошее разделение смеси, причем количество промежуточной фракции не превышает 5%. Отсюда следует, что принимая для α^n достаточно большую величину, можно вычислить ч.т.т., необходимое для разделения смеси веществ с известной температурой кипения, если только такая смесь подчиняется закону Рауля.

В табл. 36 приведены результаты вычисления ч.т.т., необходимого для успешного разделения бинарных смесей с темп. кип. от 50 до 70°; температуры кипения компонентов отличаются друг от друга на 0,3—8°.

Однако в практике часто приходится иметь дело со смесями, которые не подчиняются закону Рауля. Естественно, что точно вычислить таким образом ч.т.т., требующееся для разделения этих смесей, невозможно. Это видно из табл. 37, где приведены данные об изменении в.э.т.т., полученные при разгонке различных смесей на одной и той же колонке.

Таким образом, определение ч.т.т. является в известной степени лишь способом сравнительной оценки эффективности ряда колонок различной конструкции; полученные величины, как правило, не отвечают в точности требованиям, предъявляемым для разделения других смесей. Кроме того, следует помнить, что определение ч.т.т. обычно производится в условиях полного равновесия в колонке без отбора дестиллата и что при перегонке уменьшение ч.т.т. обратно пропорционально скорости восстановления нарушенного равновесия. Поэтому при практическом использовании колонки ч.т.т. будет меньшим, а в.э.т.т.—бо́льшим.

Таблица 36

Число теоретических тарелок, необходимое для разделения смесей с темп. кип. от 50 до 70°С ($\alpha^n = 100$)

Δt в °С	α	ч.т.т.
6—8	1,25	21
2	1,07	68
0,9	1,03	156
0,6	1,02	233
0,3	1,01	463

Таблица 37

Изменение величины, эквивалентной одной теоретической тарелке, при разгонке разных смесей на одной колонке

Смесь	в.э.т.т. в *см*
Метиловый спирт—вода	7,6
Этиловый спирт (менее 88%)—вода . . .	9,2
Этиловый спирт (более 88%)—вода . . .	10,7
Этиловый спирт—ацетон	15,2
Азотная кислота—вода	20,3
Уксусная кислота—вода	25,4
Бензол—толуол	25,4

Другим, более удобным, является графический способ определения ч.т.т. На рис. 73 показано применение этого способа при помощи смеси четыреххлористого углерода с бензолом. Линия ABC является кривой фазового равновесия в системе пар—жидкость, причем по оси ординат отложены молярные проценты четыреххлористого углерода в паровой, а по оси абсцисс—в жидкой фазе. Диагональ AC выражает собой состояние полного динамического равновесия колонки, работающей с полной конденсацией, когда на каждом ее сечении состав пара и жидкости одинаков.

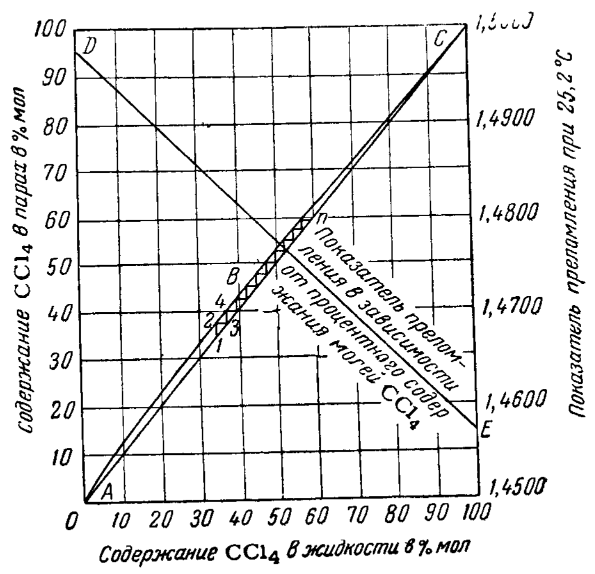


Рис. 73. Графический способ определения ч. т. т. при помощи смеси четыреххлористого углерода с бензолом.

Линия DE не имеет прямого отношения к графику и дает лишь возможность быстро определять состав смеси на основании показателя преломления взятой пробы.

По установлении равновесия в колонке были взяты пробы жидкости из перегонного сосуда и флегмы, стекающей с конденсатора. В первой было найдено 35% мол., а во второй 59% мол. четыреххлористого углерода. Составу смеси из перегонного сосуда отвечает точка *1*, а составу пара, находящегося с этой жидкостью в фазовом равновесии, отвечает точка *2*. Но такой же состав, как пар, имеет флегма, стекающая с колонки, что обозначается на диагонали точкой *3*. Пар, находящийся в фазовом равновесии с флегмой в точке *3*, имеет состав, соответствующий точке *4* и на данном сечении колонки одинаковый с составом флегмы и т. д. до тех пор, пока построение не закончится в точке *n*, характеризующей состав флегмы, стекающей с конденсатора.

Таким образом, получается ряд прямоугольных треугольников, каждый из которых соответствует одной теоретической тарелке. Следовательно, весь прибор (перегонный сосуд и колонка) в условиях полной конденсации имеет 10 теоретических тарелок, а колонка—9 теоретических тарелок.

Зависимость между ч.т.т. и составом пара и жидкости в колонке может быть изображена в виде одной кривой, как это, например, показано на номограмме (рис. 74) для смеси бензола с дихлорэтаном. На кривой отмечают точки, соответствующие

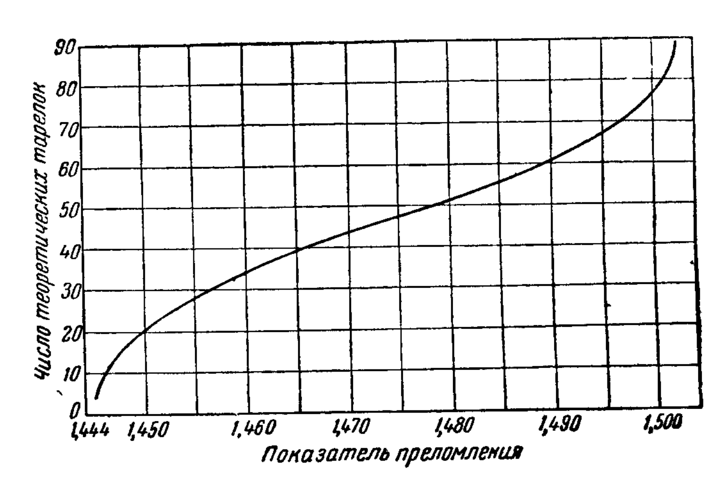


Рис. 74. Номограмма для определения ч. т. т. при помощи смеси бензола с дихлорэтаном.

величинам показателя преломления проб дистиллата и жидкости, находящейся в перегонном сосуде. Расстояние между проекциями этих двух точек на оси ординат показывает ч. т. т., которому соответствует данная колонка.

Для удаления воды в виде азеотропной смеси также следует применять ректификационные колонки. Нередко азеотропная смесь с водой кипит при температуре, лишь незначительно отличающейся от температуры кипения одного из остальных компонентов смеси, вследствие чего необходима колонка с очень хорошей разделяющей способностью. Если азеотропная смесь после конденсации в холодильнике разделяется на два слоя, то можно присоединить к колонке сепаратор (см., например, гл. II, стр. 35) для непрерывного удаления воды и возвращения другого слоя в перегонный сосуд.

Применение ректификационных колонок при перегонке в вакууме встречает некоторые трудности. Наличие разности давлений до и после колонки не всегда удобно при вакуум-перегонке. Поэтому в таких случаях приходится чисто эмпирически подбирать необходимые условия так, чтобы сохранить достаточную разделяющую способность и в то же время не вводить в систему слишком большого сопротивления. Впрочем, применение вакуума часто позволяет разделять на данной колонке смеси, которые нельзя было разделить при атмосферном давлении.

Для непрерывной ректификации смесь, подлежащую разделению, вводят сбоку в центральную часть колонки. В таких колонках верхняя часть называется укрепляющей, а нижняя—исчерпывающей. В результате работы колонки в сосуде, соединенном с нижней частью колонки, собирается жидкость, обогащенная высококипящим компонентом, а в дестиллат переходит низкокипящий компонент. Место введения смеси должно находиться на границе между укрепляющей и исчерпывающей частями колонки, т. е. в том ее сечении, где флегма имеет тот же состав, что исходная смесь. Определение эффективности таких колонок, а также границы между укрепляющей и исчерпывающей частями для ректифицируемой смеси данного состава, осуществляется аналогично тому, как и для колонок периодического действия.

ПЕРЕГОНКА В ВАКУУМЕ

Перегонка в вакууме применяется в тех случаях, когда необходимо понизить температуру кипения подвергаемого очистке вещества с целью уменьшить разложение его в результате сильного нагревания; кроме того, таким образом нередко удается увеличить степень разделения жидких смесей по сравнению с перегонкой при атмосферном давлении.

Таблица 38

Примерное понижение температуры кипения в зависимости от давления

Давление в *мм* рт. ст.	Темп. кип. в °С
760	~350
10	~250
1	~200
0,1	~150
0,01	~100
0,001	~ 50

Понижение температуры кипения прямо пропорционально уменьшению логарифма остаточного давления и на графике, отвечающем этим соотношениям, выражается прямой линией. Для веществ, кипящих около 350°, при атмосферном давлении падение температуры кипения в среднем соответствует цифрам, данным в табл. 38.

В действительности изменение температуры кипения многих веществ несколько иное. Это обусловлено некоторыми физическими свойствами вещества, главным образом степенью ассоциации молекул в жидкости и характером изменения ее в зависимости от давления. Именно поэтому перегонкой в вакууме часто удается легче разделить смесь близко кипящих веществ, чем при атмосферном давлении.

Успешность перегонки в вакууме в значительной степени определяется конструкцией собранного для этой цели прибора. Очень важно, чтобы степень разрежения, показываемая манометром, который обычно присоединяют к приемнику, была одинаковой во всех частях прибора и особенно в перегонной колбе над поверхностью кипящей жидкости. Этому существенному требованию экспериментатор, в особенности начинающий, часто уделяет слишком мало внимания.

Наиболее важной с этой точки зрения особенностью конструкции прибора являются длина и поперечное сечение канала, по которому проходят пары кипящей жидкости. В частности, это относится к отводной трубке перегонной колбы, которую нередко делают слишком узкой.

Предположим, что мы подвергаем перегонке жидкость, поверхность которой в колбе имеет диаметр 10 *см*. Тогда в горле колбы диаметром, например, 2 *см* скорость движения пара возрастет в 25 раз, а в отводной трубке диаметром 5 *мм*—в 400 раз. Если же диаметр отводной трубки будет равен 4 *мм*, то скорость возрастет в 625 раз. Такое изменение скорости движения пара, естественно, вызовет значительное различие между давлением над поверхностью жидкости в колбе и давлением при выходе из отводной трубки. Вычислено, что при умеренной скорости перегонки с отводной трубкой диаметром 4 *мм* это различие м-жет достигнуть 8 *мм* рт. ст. Отсюда следует, что при такой конструкции прибора совершенно бесполезно добиваться вакуума порядка 1 *мм* и меньше. Для перегонки при таком вакууме необходимо иметь перегонные колбы с широкими отводными трубками, имеющими внутренний диаметр не менее 8—10 *мм*. Обычные перегонные колбы с более узкими отводными трубками пригодны лишь для работы с остаточным давлением не ниже 10—15 *мм*.

Высота, на которой отводная трубка припаяна к горлу колбы, имеет большое значение при перегонке в хорошем вакууме веществ с большим молекулярным весом. Давление, необходимое для того, чтобы поднять пары на высоту отвода, может вызвать при прочих равных условиях повышение температуры кипения на 10—20°. Поэтому для перегонки в вакууме веществ с большим молекулярным весом следует пользоваться перегонными колбами, отводные трубки которых припаяны по возможности ниже. Еще в большей степени можно приблизить поверхность жидкости к отводной трубке, если соответственно наклонить перегонную колбу вместе

с приемником (рис. 75). Как видно на рисунке, в этом случае лучше пользоваться одногорлой колбой, которую применяют для перегонки при атмосферном давлении; при этом взамен капилляра в колбу помещают стеклянную вату (стр. 137).

Другой способ перегонки в вакууме, при котором удается правильно определять разрежение над поверхностью кипящей жидкости, требует применения колбы с манометром и конденсатором (рис. 76). В этом приборе верхняя часть широкого горла колбы служит конденсатором, который может охлаждаться водой или воздухом. Пары конденсируются в этой части прибора,

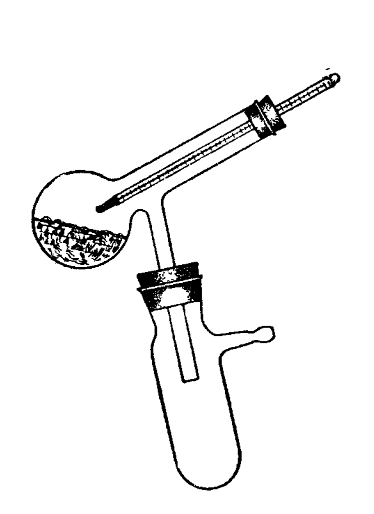


Рис. 75. Положение прибора для перегонки в вакууме вещества с большим молекулярным весом.

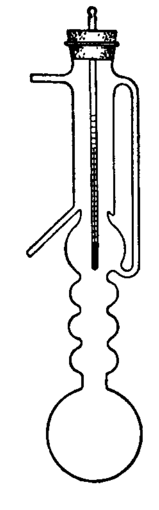


Рис. 76. Колба с манометром и конденсатором.

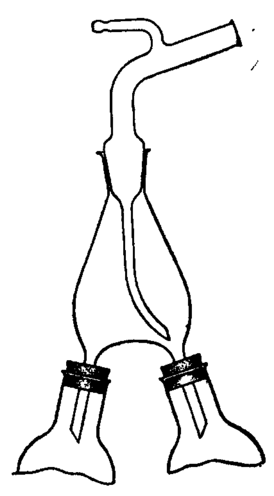


Рис. 77. Приемник, сделанный из конической колбы («паук»).

и в отводную трубку стекает лишь конденсат. В этой части прибор напоминает конденсатор к ректификационной колонке. Наличие манометрической трубки, которая в процессе перегонки сама наполняется конденсатом, позволяет вносить поправку (с учетом удельного веса жидкости), которую прибавляют к показанию обычного манометра, в результате чего находят истинное давление в перегонной колбе. Верхняя отводная трубка присоединяется к вакуум-насосу.

Перегонка в такой колбе показала, что в этих условиях, практически при любом остаточном давлении, наблюдается прямая пропорциональность между логарифмом давления и температурой кипения вещества. При применении же обычной перегонной

колбы это правильное соотношение резко нарушается уже при разрежении меньше 10 *мм*.

Если при вакуум-перегонке необходимо собрать несколько фракций, то для этого применяют специальные приспособления, позволяющие произвести перемену приемника при сохранении вакуума. Одной из наиболее удобных является конструкция, изображенная на рис. 77. Прибор сделан из конической колбы, к дну которой припаяно 4—5 трубок, а к горлу пришлифован изогнутый алонж. Такого типа приборы часто называют «пауками».

Также довольно широкое применение находят для этой цели толстостенные приборы типа вакуум-эксикатора; внутри такого приемника вращается специальная подставка с установленными в ней пробирками (рис. 78). Приборы этого типа несколько громоздки и тяжелы.

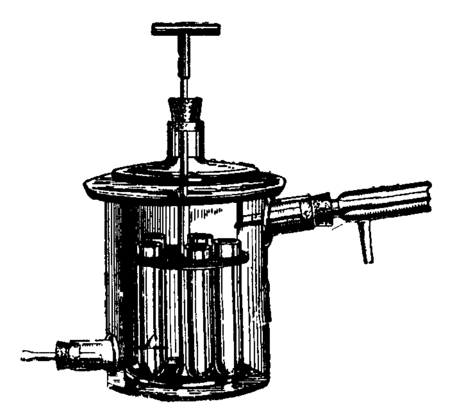


Рис. 78. Толстостенный приемник с вращающейся подставкой с пробирками.

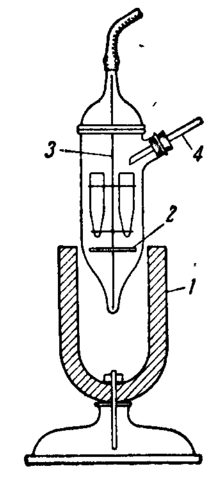


Рис. 79. Приспособление для вращения магнитом подставки с пробирками:

1—магнит; 2—железный стержень; 3—подставка с пробирками; 4—форштосс холодильника.

Остроумно применение магнита для вращения подставки с пробирками (рис. 79). Подставка смонтирована на латунной или бронзовой оси, перпендикулярно к которой припаян один или два железных стержня; положение стержней в горизонтальной плоскости зависит от положения магнита, находящегося вне сосуда. Таким образом удается уменьшить число пробок или шлифов и избежать движения герметизированных частей прибора друг относительно друга при перемещении пробирки или колбы.

Также были предложены различные переходные системы с кранами (рис. 80), при помощи которых можно менять любое чис-

ло приемников, не прекращая перегонки. Применение таких приборов целесообразно в тех случаях, когда нужно собрать большое число отдельных фракций. Однако этот способ не лишен и некоторых недостатков. Прежде всего, при каждом включении нового приемника в эвакуированное пространство попадает известное количество воздуха, что временно изменяет степень разрежения. Во-вторых, дестиллат проходит через кран, следствием чего может являться растворение смазки крана, загрязнение фракций, заедание крана и т. п.

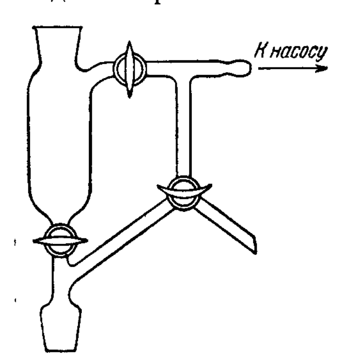


Рис. 80. Прибор, позволяющий менять любое число приемников во время перегонки.

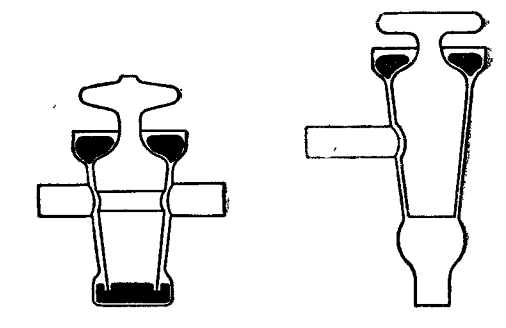


Рис. 81. Краны с предохранительным ртутным затвором.

Смазку для кранов и шлифов следует подбирать в зависимости от условий опыта. Хорошую смазку получают при сплавлении вазелина, парафина и каучука. Смесь 50 *г* белого вазелина, 10 *г* парафина и 30—40 *г* натурального каучука нагревают при 100—105° до образования гомогенного сплава. Для работы в летнее время следует брать больше парафина, а зимой—больше вазелина. Смазка, индиферентная к действию углеводородов и других гидрофобных органических веществ, приготовляется сплавлением глюкозы или декстрина (8—10 *г*) с глицерином (25 *г*) так, чтобы по охлаждении этот состав имел консистенцию меда.

При сборке прибора следует обращать внимание также на трубки и краны, соединяющие друг с другом отдельные части аппаратуры (прибор для перегонки, насос, манометр). Длина и сечение трубок и каналов кранов оказывает большое влияние на скорость эвакуирования. Скорость эвакуирования примерно пропорциональна кубу диаметра трубки и обратно пропорциональна ее длине. По той же причине желательно, чтобы стеклянные краны имели просвет по возможности большого диаметра. Так как качество притирки крана и смазки не всегда достаточно высоко, то во многих случаях пользуются кранами такой конструкции, которая позволяет применять ртутный предохранительный затвор (рис. 81). Краны этого типа гарантируют герметичность.

Если в распоряжении экспериментатора нет аппаратуры на шлифах, то следует применять резиновые пробки. Очень полезно слегка смазывать эти пробки глицерином, но лишь настолько, чтобы поверхность пробки не имела жирного блеска. Недостаток резиновых пробок состоит в том, что они легко поглощают пары многих органических веществ, в результате чего разбухают и разрушаются. Хорошие корковые пробки, особенно если их предварительно слегка обжечь в пламени горелки, также можно применять при сборке вакуум-аппаратуры. Отмечалось, что при применении таких пробок удавалось достигать остаточного давления менее 1 *мм*. Рекомендуется пропитывать корковые пробки каким-либо растворимым в воде клеем, к которому добавлено около 5% глицерина для того, чтобы по высыхании клей, оставшийся в порах пробки, сохранил некоторую эластичность. Обработанные таким образом корковые пробки очень устойчивы к действию паров органических веществ.

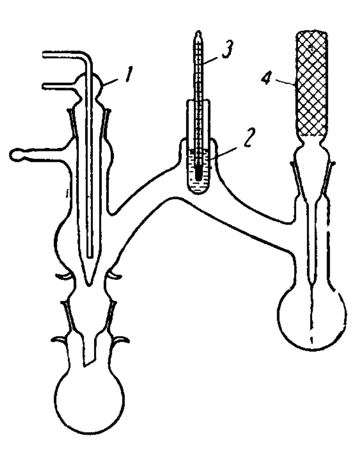


Рис. 82. Прибор для вакуум-перегонки с вертикальным холодильником:

1 — холодильник; *2* — гильза с ртутью для термометра; *3* — термометр; *4*—насадка для осушки и очистки воздуха.

Удобный прибор для перегонки в вакууме небольшого количества жидкости изображен на рис. 82. В таком приборе пары перегоняющейся жидкости не соприкасаются с шлифами. Особое устройство холодильника представляется весьма целесообразным при перегонке небольшого количества какой-либо вязкой жидкости, так как потери в этом случае очень невелики.

Для равномерного кипения жидкости в вакууме обычно пользуются капилляром, укрепленным в одном из горл перегонной колбы. Однако при перегонке в высоком вакууме вредно даже то количество воздуха, которое проходит через капилляр. В таком случае применяют одногорлую перегонную колбу, в которую помещают стеклянную вату в таком количестве, чтобы она на 4—5 *мм* возвышалась над уровнем жидкости. При этом кипение происходит равномерно, без толчков, несмотря на отсутствие капилляра.

Большие затруднения возникают при перегонке в вакууме пенящихся жидкостей. Чтобы избежать переброса, рекомендуется

заполнить второе горло перегонной колбы осколками стекла или же вставить вместо термометра второй капилляр. Нередко удается обойти эти затруднения, если погрузить перегонную колбу в водяную или масляную баню как можно глубже так, чтобы нагревались стенки всей колбы и даже горла колбы. Часто пенообразование является следствием присутствия примесей и при повторной перегонке уже не наблюдается.

ВАКУУМ-НАСОСЫ, ВАКУУМ-МАНОМЕТРЫ И МАНОСТАТЫ

Для получения разрежения, не превышающего 6 *мм* остаточного давления, в лабораториях обычно применяют водоструйные насосы различных конструкций, действующие по принципу инжектора. При достаточном давлении в водопроводной сети (1—3 *ати*) эффективность водоструйного насоса практически зависит только от скорости тока воды в насосе и от температуры воды. Максимальное разрежение, которого можно достигнуть при работе хорошего водоструйного насоса, ограничено величиной давления водяного пара (табл. 39) при данной температуре воды в насосе. Поэтому зимой, когда температура воды в водопроводной сети достигает 3—4°, можно получить разрежение в 6 *мм*, тогда как летом остаточное давление в 17—25 *мм* является наибольшим, какого можно добиться при помощи водоструйного насоса.

Таблица 39

Давление пара воды при температуре от 1 до 30° С

Температура в °С	Давление в *мм* рт. ст.	Температура в °С	Давление в *мм* рт. ст.
1	4,9	16	13,6
2	5,3	17	14,5
3	5,7	18	15,4
4	6,1	19	16,4
5	6,5	20	17,4
6	7,0	21	18,5
7	7,5	22	19,7
8	8,0	23	20,9
9	8,6	24	22,2
10	9,2	25	23,5
11	9,8	26	25,0
12	10,5	27	26,5
13	11,2	28	28,1
14	11,9	29	29,8
15	12,7	30	31,6

Что касается конструкции водоструйных насосов, то наибольшее внимание должно быть обращено на следующие особенности: необходимо, чтобы центральная трубка (сопло) была правильно центрирована, а нижняя трубка, через которую вода вытекает из насоса, достаточно широка, чтобы не создавать излишнего сопротивления. Обычно обращают мало внимания на это последнее обстоятельство, хотя оно чаще всего является главной причиной «захлебывания» и неравномерной работы насоса. Слишком узкую нижнюю отводную трубку лучше отрезать.

Значительно лучший вакуум дают масляные ротационные насосы. Принцип действия таких вакуум-насосов очень несложен (рис. 83). Корпус насоса *1* представляет собой полый металлический цилиндр. Внутри корпуса эксцентрично вращается цилиндрический ротор *2*, плотно прилегающий к внутренней стенке корпуса в промежутке между отверстием для всасывания и отверстием для выброса воздуха. По всей длине ротора имеются две глубоких прорези, в которых находятся две лопатки *3* и *4* на пружинах *5*, вследствие чего они могут вдвигаться и выдвигаться и при вращении ротора скользят по всей внутренней поверхности корпуса насоса. Таким образом, эти лопатки играют роль поршней, всасывающих воздух в отверстие *6* и выбрасывающих его в отверстие *7*. Существуют двух- и трехступенчатые масляные ротационные насосы.

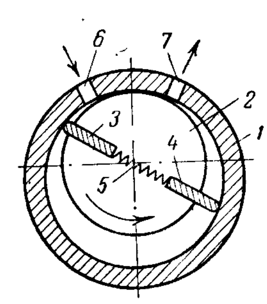


Рис. 83. Схема масляного ротационного насоса:

1—корпус насоса; *2*—ротор; *3*, *4*—лопатки; *5* — пружина; *6*, *7* — отверстия для всасывания и выброса воздуха.

Хорошие масляные насосы могут давать разрежение 0,001 *мм* и даже меньше, но в условиях работы органической лаборатории ими пользуются чаще всего для получения вакуума с остаточным давлением 0,5—1 *мм*, так как совершенно избежать присутствия паров летучих органических веществ практически невозможно. Необходимо помнить, что до перегонки с масляным насосом следует возможно полнее удалить из перегоняемой жидкости легколетучие вещества, например в вакууме, получаемом от водоструйного насоса.

Чтобы поддерживать хорошую работу масляного насоса, необходимо возможно чаще менять масло и, кроме того, улавливать пары летучих веществ при перегонке. Ловушки, предназначенные для этой цели, могут быть различными в зависимости от природы летучих веществ, но наилучшие результаты получаются при охлаждении ловушки раствором твердой углекислоты в каком-либо органическом растворителе (от —75 до —78°) или же жидким воздухом (от —185 до —190°) (табл. 40).

Таблица 40

Давление пара некоторых веществ при сильном охлаждении

Вещество	Температура в °C	Давление пара в *мм* рт. ст.
Вода	—78	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$
Вода	—111	$0,75 \cdot 10^{-6}$
Вода	от —185 до —190	$< 7 \cdot 10^{-7}$
Твердая углекислота . .	от —185 до —190	$\sim 6,3 \cdot 10^{-6}$
Ртуть	—78	$3,2 \cdot 10^{-9}$
Ртуть	от —185 до —190	$\sim 1,73 \cdot 10^{-27}$

Еще лучше помещать в ловушку активированный уголь, который следует предварительно прогреть в вакууме при 300—380° для удаления поглощенных им газов и паров.

Заслуживает внимания предложенный Патрикеевым циркуляционный насос простой конструкции (рис. 84), который вполне может быть использован для вакуум-перегонки в лабораторных условиях. Насос состоит из корпуса в виде диска с бортиком, к которому изнутри прилегает эластичная вакуумная резиновая трубка. Четыре шарикоподшипника укреплены на крестовине, вращающейся на оси мотора, и при своем движении прижимают резиновую трубку к бортику. Трубка должна иметь достаточно эластичные стенки. При скорости вращения 500—600 об/мин. можно легко добиться вакуума в 0,2 *мм*. При диаметре резиновой трубки 4 *мм* и толщине стенок 2 *мм* производительность насоса достигает 150 *л/час*.

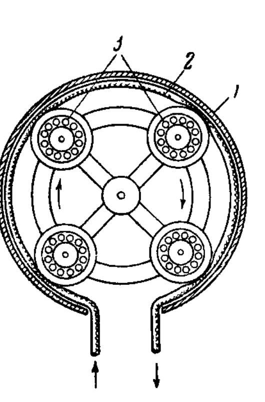


Рис. 84. Схема циркуляционного насоса Патрикеева:

1—корпус; 2 — резиновая трубка; 3—шарикоподшипники.

Для создания вакуума порядка 0,001 *мм* требуются более эффективные насосы. Наиболее простым из них является капельно-ртутный насос, который может дать разрежение порядка $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* (0,001 *мм*). Схема одной из конструкций насосов этого типа приведена на рис. 85. Ртуть поступает в насос из напорного сосуда *5*, куда она засасывается водоструйным насосом, вследствие неплотности соединения *6*, где образуется относительно легкая ртутно-воздушная «цепочка». Через трубку *1* ртуть поступает в насос, откуда стекает вниз в ртутную ванну через капилляр *2*, увлекая вместе с собой пузырьки воздуха из эвакуируемого прибора. Такой насос легко можно изготовить своими силами; он дает указанное выше разрежение без применения форвакуума.

Несмотря на эти достоинства капельно-ртутный насос все же не получил достаточно широкого применения для вакуум-перегонки. Наиболее существенным недостатком его является весьма малая производительность, которая может оказаться недостаточной для компенсации подсоса воздуха в прибор через капилляр или через неплотности в местах соединений (пробки, шлифы, краны и т. п.).

Значительно более распространены диффузионно-пароструйные насосы. Насосы такого типа, ртутные или масляные, часто называют диффузионными, хотя в действительности их работа основана на наличии следующих, одновременно протекающих, процессов:

1) диффузия газа (воздуха) в слой паров ртути или масла;

2) динамическое действие струи пара ртути или масла (инжектор);

3) адсорбция газа (воздуха) на поверхности мельчайших капель ртути или масла, образующихся при конденсации.

Чтобы ртутный насос этого типа работал только как диффузионный, остаточное давление в форвакууме не должно превышать 0,1 *мм* (обычно, порядка 0,01 *мм*). При достаточно большом разрежении направление движения молекул газа, диффундирующих в пары ртути, определяется лишь соотношением парциальных давлений в месте их контакта, причем газ непрерывно уходит вместе с быстро движущейся струей пара ртути. Таким образом, в этих условиях, при применении ловушки для паров ртути, охлаждаемой жидким воздухом или смесью твердой углекислоты с ацетоном и помещенной между насосом и прибором, теоретически возможно достигнуть неограниченного вакуума. Если же давление в форвакууме выше 0,1 *мм*, то насос работает, как пароструйный, и получаемое остаточное давление не может быть меньше давления пара ртути, т. е. порядка 0,001 *мм*. В действительности, как уже было

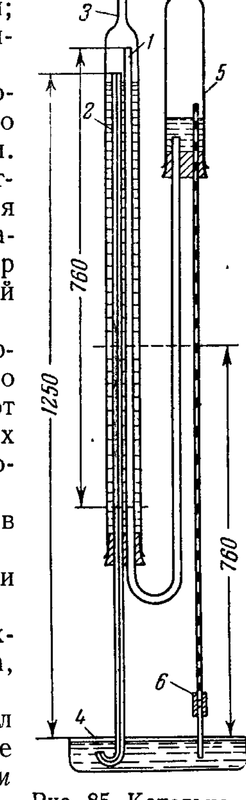


Рис. 85. Капельно-ртутный насос (размеры в *мм*):

1—трубка для подачи ртути; 2—капиллярная трубка; 3—оттянутый конец для соединения с эвакуируемым прибором; 4—выход воздуха в ртутную ванну; 5—напорный сосуд для ртути; 6 — место образования воздушных пузырьков для подъема ртути; 7—оттянутый конец для присоединения вакуум-насоса.

указано выше, при работающем ртутном насосе используются оба принципа.

При применении форвакуума от водоструйного насоса можно добиться с ртутным насосом разрежения от 0,02 до 0,05 *мм*.

На рис. 86 приведена схема одного из наиболее распространенных ртутных диффузионно-пароструйных насосов. Отдельные части насоса должны иметь следующие размеры: колба—диаметр 60—80 *мм*, высота 50—60 *мм*; вертикальная отводная трубка—диаметр 15 *мм*; сопло—диаметр 3 *мм* (сопло должно входить на 10 *мм* в суженную часть холодильника, оставляя кольцевое пространство шириной 0,5 *мм*); холодильник—длина 150 *мм*; трубка для возврата ртути—длина 140 *мм*.

Рис. 86. Ртутный диффузионно-пароструйный насос:

1—колба для ртути; 2—отвод к высокому вакууму; 3—сопло; 4—холодильник; 5—отвод к форвакууму; 6—трубка для возврата ртути.

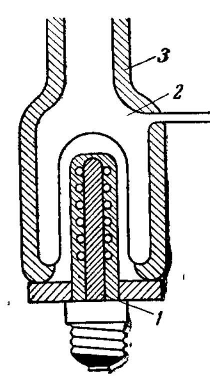


Рис. 87. Колба ртутного насоса с внутренним электрообогревом:

1 — нагревающий элемент; 2 — колба для ртути; 3—изоляция.

При слабом форвакууме важно иметь достаточно большую скорость перегонки ртути. Для этого боковые стенки колбы и вертикальной отводной трубки необходимо хорошо изолировать, а еще лучше, кроме того, применить электрический обогрев изоляции. Скорость перегонки должна быть такой, чтобы динамическое давление струи пара ртути превышало разность давлений в форвакууме и в эвакуируемой системе. При этом струя пара ртути по выходе из сопла имеет вид сплошного серого потока, который виден по всей длине прямой трубки холодильника. Скорость движения пара в сопле также увеличивается при уменьшении диаметра последнего. При этом, правда, уменьшается

производительность насоса, но это обстоятельство часто не имеет большого значения в лабораторных условиях.

Существует довольно много различных конструкций ртутных насосов, в которых наиболее интересны видоизменения формы колбы для ртути, позволяющие осуществлять сильное нагревание, применяя малое количество ртути (рис. 87).

Еще более эффективны двух- и трехступенчатые насосы. Насос, изображенный на рис. 86, также можно рассматривать как двухступенчатый: в широкой части сопла этого насоса имеются отверстия, которые играют роль первой ступени, где создается предварительное разрежение.

Очень удобны стальные ртутные диффузионно-пароструйные насосы, особенно двух- и трехступенчатые. Не говоря уже о безопасности в обращении, они допускают применение более энергичного нагревания, что значительно увеличивает скорость движения пара ртути. Поэтому такие насосы, в частности многоступенчатые, успешно работают с форвакуумом от водоструйного насоса. Они обладают очень большой производительностью.

Вместо ртути в такого рода насосах можно применять и другие жидкости, обладающие малым давлением пара. Как видно из табл. 41, давление пара некоторых рекомендуемых для этой цели жидкостей значительно ниже, чем давление пара ртути.

Таблица 41

Давление пара некоторых жидкостей, применяемых в диффузионно-пароструйных насосах

Жидкость	Темп. кип. при 1 *мм* в °С	Давление пара при 25° в *мм* рт. ст.
Ртуть	127	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (20°)
н-Дибутилфталат	149	$2,0 \cdot 10^{-4}$
н-Диамилфталат	164	$2,5 \cdot 10^{-5}$
2-Додецилиафталин	181	$2,1 \cdot 10^{-6}$
н-Диоктилфталат	211	$5,0 \cdot 10^{-8}$

Тем не менее органические жидкости реже применяются для этой цели в лабораторной практике. Важнейшим их недостатком является то, что они легко поглощают пары органических веществ, вследствие чего быстро загрязняются и теряют свое преимущество перед ртутью. Кроме того, при длительном кипячении всегда наблюдается некоторое разложение вещества с образованием более легкокипящих продуктов. С этой точки зрения ртуть является наилучшей жидкостью для такого рода

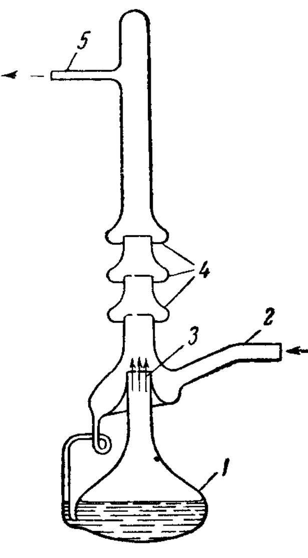


Рис. 88. Масляный диффузионно-пароструйный одноступенчатый насос:

1—колба; *2*—отвод к высокому вакууму; *3*—сопло; *4*—дефлегматор, *5*—отвод к форвакууму.

насосов, так как она не поглощает газов и паров и устойчива к нагреванию.

Масляные диффузионно-пароструйные насосы (рис. 88) устроены несколько иначе, чем ртутные. У них, обычно, нет приспособления для водяного охлаждения, но имеется дефлегматор для отделения более летучих веществ.

Для измерения разрежения в лаборатории чаще всего применяют ртутный укороченный вакуум-манометр (иначе, вакуум-метр), который представляет собой U-образную трубку с одним запаянным коленом (рис. 89). Манометрическая трубка должна иметь внутренний диаметр не менее 7—8 *мм*; в противном случае следует вводить поправку на капиллярную депрессию мениска ртути. В месте нижнего изгиба трубка имеет сужение, чтобы уменьшить скорость движения ртути и избежать сильного удара в запаянный конец трубки при неосторожном впускании воздуха в манометр. Иногда такое

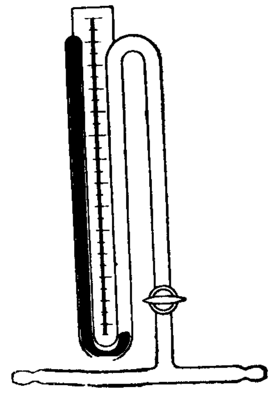


Рис. 89. Вакуум-манометр.

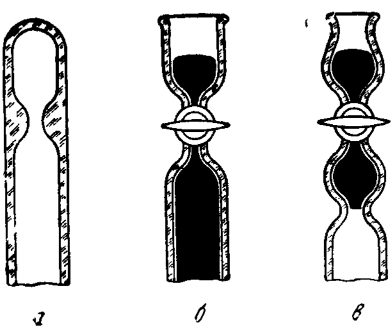


Рис. 90. Видоизменения закрытого колена вакуум-манометра:

а — сужеиие; *б* — кран; *в* — кран и расширение под краиом.

сужение делают в верхней части трубки, вблизи ее запаянного конца (рис. 90,*а*).

Затруднения, испытываемые при наполнении манометра ртутью, могут быть преодолены, если закрытое колено не запаяно, а имеет кран. В этом случае для заполнения трубки ртуть засасывают через открытый кран и последний закрывают лишь тогда, когда ртуть попадает в трубку над краном (рис. 90,*б*). Иногда под краном делают расширение с капилляром достаточно узким, чтобы удержать ртуть при вакууме. Наличие ртути в этом расширении свидетельствует о герметичности крана (рис. 90,*в*).

Следует помнить, что ртуть, находящаяся в вакуум-манометре, не должна содержать адсорбированного воздуха. При применении манометра с запаянным коленом после заполнения его ртутью последнюю нагревают в вакууме для удаления остатков воздуха. Если же пользуются манометром с трубкой, закрытой краном, то эту операцию надо производить с большой осторожностью, так как при этом кран может треснуть.

Со временем, в результате движения ртути вверх и вниз, она увлекает с собой воздух в закрытое колено манометра. Манометр начинает давать неправильные показания и требует переполнения. Обычно манометр наполняют так, чтобы уровень ртути в открытом колене находился на 10—20 *мм* выше изгиба. Наполненный таким образом манометр может показывать не более 100—120 *мм* остаточного давления. Для удлинения срока службы манометра без его переполнения желательно иметь отдельный манометр для более ответственных работ, требующих вакуума с остаточным давлением не более 25 *мм*. Открытое колено такого манометра можно наполнить ртутью более чем наполовину. В этом случае при включении манометра в эвакуируемую систему движение ртути незначительно и возможность увлечения воздуха в закрытое колено уменьшается.

Максимальное разрежение, которое можно измерить манометром этого типа, составляет 1—2 *мм*. Для увеличения чувствительности можно заменить ртуть абсолютно сухим касторовым маслом (уд. вес 0,95—0,97), которое в 14 раз легче ртути. Однако касторовое масло сильно смачивает стекло и легко поглощает пары органических веществ. Поэтому закрытое колено такого манометра должно иметь диаметр около 15 *мм* и высоту около 300 *мм*, а кран, соединяющий масляный манометр с прибором или атмосферой, следует открывать только при измерении давления. Вместо касторового масла можно применять 78%-ную серную кислоту (уд. вес 1,71) или дибутилфталат (уд. вес 1,05).

Для измерения остаточного давления, превышающего 100—120 *мм*, применяют ртутный дифференциальный манометр, представляющий собой U-образную трубку с обоими открытыми коленами, высотой более 760 *мм*.

Вакуум с остаточным давлением менее 1—2 *мм* не может быть измерен с достаточной точностью при помощи обычного ртутного

вакуум-манометра. Для этой цели чаще всего применяют компрессионный манометр или, как его обычно называют, манометр Мак-Леода (рис. 91). Действие его основано на том, что воздух, находящийся в известной части эвакуированной системы, сжимается при определенных условиях в различной степени, в зависимости от величины остаточного давления.

Практически поступают следующим образом. Резервуар с ртутью опускают так, чтобы ртуть вытекла из баллона и капилляра, которые при этом соединяются с эвакуируемым прибором. После того как вакуум в системе установился, резервуар с ртутью поднимают настолько, чтобы уровень ртути в боковом открытом капилляре оказался на высоте верхнего конца запаянного капилляра. Объем воздуха, оставшегося в запаянном капилляре, пропорционален первоначальному остаточному давлению.

Обычно манометр Мак-Леода снабжен шкалой, прокалиброванной для прямого отсчета, на которой приведены непосредственно величины остаточного давления. При отсутствии такой шкалы, а также для калибрирования манометра, или же в случае некоторых иных конструкций, где ртуть не доводят до указанной высоты, давление в приборе может быть вычислено следующим образом.

По закону Бойля-Мариотта:

$$P \cdot V = h \cdot v$$

откуда

$$P = \frac{h \cdot v}{V}$$

где P—искомое давление;

V—объем баллона вместе с капилляром;

v—объем воздуха в капилляре после сжатия;

h—разность уровней ртути в капиллярах, т. е. давление, под которым находится воздух в запаянном капилляре.

Отсюда следует, что чувствительность манометра зависит от объема V и от диаметра капилляра. При помощи манометра такого типа можно измерять разрежение до $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*.

Часто в лаборатории пользуются укороченными компрессионными манометрами (рис. 92), которые значительно портативнее. Для подъема ртути до необходимого уровня в резервуар с ртутью вводят атмосферный воздух, а для опускания ртути пользуются другим вакуум-насосом или разрежением форвакуума. Последний прием несколько неудобен, так как при опускании ртути до первоначального уровня известное количество воздуха из резервуара с ртутью попадает в форвакуум, и требуется некоторое время, чтобы восстановить исходное разрежение.

Быстрая установка ртути в открытом боковом капилляре на строго определенном уровне требует определенного навыка.

В связи с этим были предложены конструкции, где ртуть автоматически устанавливается в открытом капилляре на нужном уровне. Один из таких манометров изображен на рис. 92,*б*.

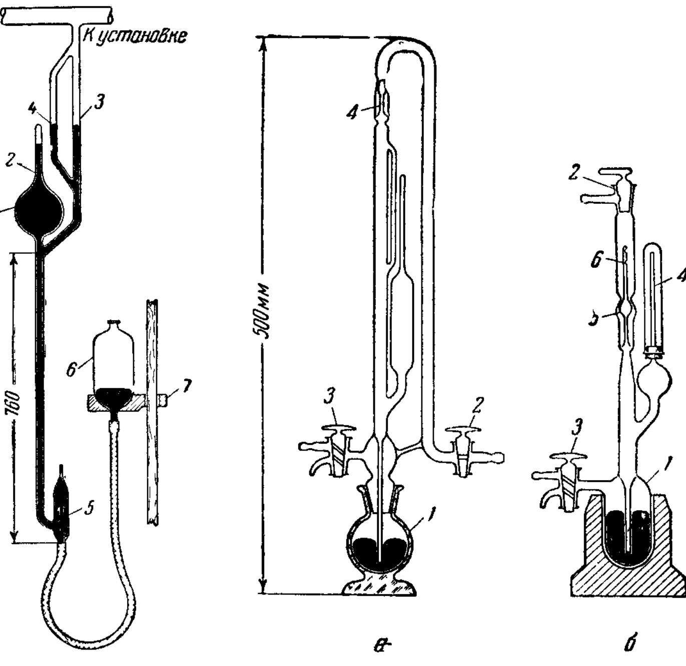


Рис. 91. Манометр Мак-Леода (размеры в *мм*):

1—баллон; *2*—запаянный капилляр; *3* — соединительная трубка; *4*—боковой открытый капилляр, *5* — ловушка; *6* — резервуар для ртути; *7* — подвижная подставка для резервуара.

Рис. 92. Модификации укороченных компрессионных манометров:

а—типа Мак-Леода: *1*—резервуар с ртутью; *2*—кран к высокому вакууму; *3*—трехходовой кран (к форвакууму и атмосфере); *4*—предохранительный клапан;

б—поплавковый: *1*—резервуар с ртутью; *2*—кран к высокому вакууму; *3*—трехходовой кран (к форвакууму и атмосфере); *4*—запаянный капилляр с предохранительной трубкой; *5*—стеклянный поплавок-затвор с открытым капилляром; *6* — боковое отверстие открытого капилляра.

Особенностью этого манометра является поплавок *5*. Этот поплавок представляет собой стеклянную трубку со шлифом, закрывающим просвет широкой внешней трубки, и с припаянным к ее верхней части открытым капилляром. Капилляр имеет боковое отверстие, находящееся на такой высоте, чтобы при поднятом поплавке оно было на одном уровне с верхним концом запаянного капилляра. При своем движении вверх ртуть поднимает поплавок, который задерживается шлифом суженной части внеш-

ней трубки, в результате чего далее ртуть поднимается только по открытому капилляру. Избыток ртути выливается через отверстие *б*, а также, при слишком быстром движении ртути, и через верхнее отверстие капилляра.

Одним из недостатков описанных выше компрессионных манометров является довольно узкий диапазон их показаний. Чтобы избежать этого, можно пользоваться измененными конструкциями. При применении приборов, изображенных на

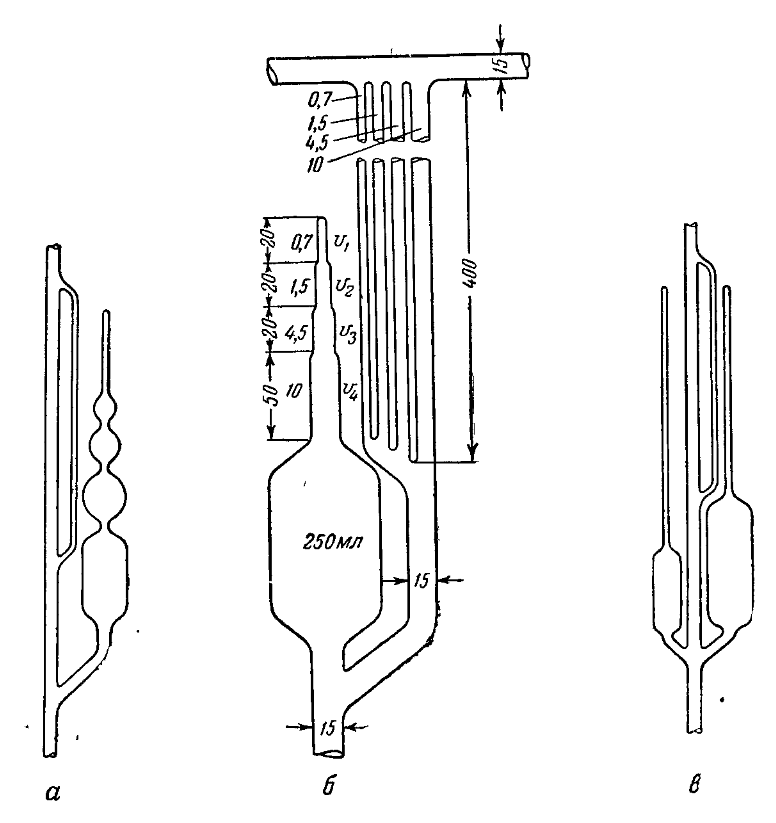


Рис. 93. Компрессионные манометры для большого диапазона давлений (размеры в *мм*):

а—шариковый; *б*—ступенчатый; *в*—с двумя баллонами.

рис. 93,*а* и *б*, уровень ртути устанавливают не в открытом, а в запаянном капилляре на одной из меток, находящихся между отдельными секциями капилляра, после чего измеряют высоту уровня ртути в открытом капилляре. Манометр, имеющий раз-

меры, указанные на рис. 93,*б*, позволяет измерять остаточное давление от 4 до $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*.

Удобен компрессионный манометр с двумя баллонами различного объема (рис. 93, *в*); применение такого манометра дает возможность измерять остаточное давление в достаточно широком интервале.

Весьма удобны различные типы вращающихся компрессионных вакуум-манометров, изображенных на рис. 94, в которых перемещение ртути достигается вращением прибора по оси, перпендикулярной к плоскости рисунка. Слева показан прибор, отводная трубка которого одновременно служит осью вращения; прибор, показанный справа, обычно смонтирован на деревянном диске и вращается вместе с ним. При помощи таких приборов измерение вакуума осуществляется просто, быстро и без впускания воздуха в систему. Но так как в момент измерения положение капилляра должно быть всегда одним и тем же, а именно, строго вертикальным, то при различном остаточном давлении ртуть в открытом капилляре будет находиться каждый раз на другом уровне. Поэтому калибрирование манометров такой конструкции нельзя производить путем вычисления; оно осуществляется лишь чисто эмпирически, сравнением с показаниями другого, параллельно включенного, уже прокалибрированного вакуум-манометра.

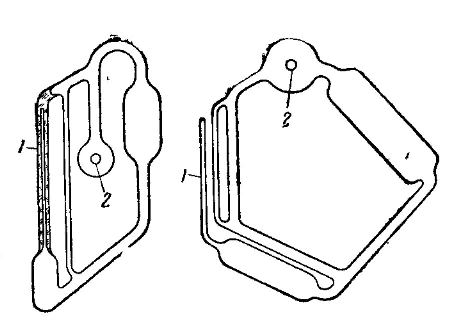


Рис. 94. Вращающиеся компрессионные манометры:

1—запаянный капилляр; *2*—отводная трубка к прибору (перпендикулярно к плоскости рисунка).

Также следует упомянуть и о других способах измерения степени разрежения, в частности измерения высокого вакуума, которыми мало пользуются в органической лаборатории. Сюда относятся радиационные манометры для давлений от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ *мм*, действие которых основано на линейной зависимости теплопроводности газа от давления в указанных пределах. Ионизационные манометры показывают степень ионизации газа электронами, зависящую от числа молекул газа в данном объеме, а следовательно, от давления; такие манометры позволяют измерять давление от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ *мм*. Качественная оценка степени разрежения для остаточного давления не менее $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* может быть сделана по наблюдению свечения газа в обыкновенной разрядной трубке, припаянной к системе.

Нередко встречается необходимость осуществить перегонку при строго определенном разрежении. Для этой цели предложено

много различных регуляторов давления, или так называемых маностатов, самой разнообразной конструкции, от довольно примитивных приспособлений до весьма сложных приборов, позволяющих регулировать давление с большой точностью. В настоящей книге описаны лишь наиболее типичные и удобные для лабораторной практики маностаты.

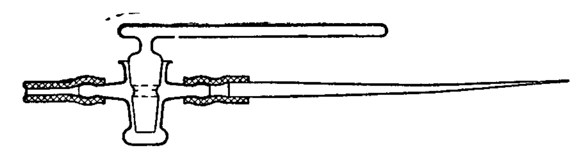
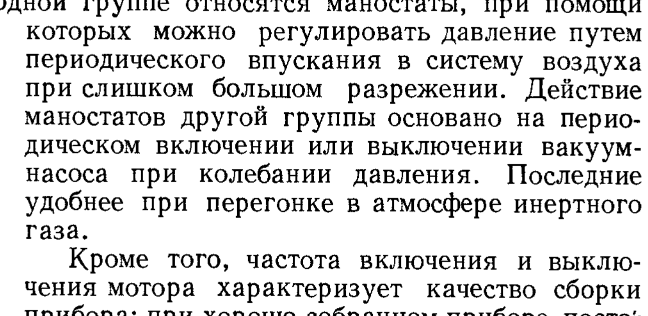


Рис. 95. Кран с капилляром для регулирования давления.

По характеру действия маностаты могут быть разделены на две группы. К одной группе относятся маностаты, при помощи которых можно регулировать давление путем периодического впускания в систему воздуха при слишком большом разрежении. Действие маностатов другой группы основано на периодическом включении или выключении вакуум-насоса при колебании давления. Последние удобнее при перегонке в атмосфере инертного газа.



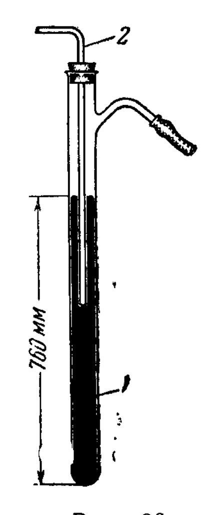


Рис. 96. Пробирочный ртутный регулятор давления:

1—ртуть; *2*—капиллярная трубка.

Кроме того, частота включения и выключения мотора характеризует качество сборки прибора; при хорошо собранном приборе постоянной работы насоса не требуется.

Наиболее простым и нередко применяющимся приспособлением для регулирования давления является кран с капилляром (рис. 95). Тело крана имеет надрезы на шлифованной поверхности, начинающиеся у отверстий и постепенно сходящие на-нет. Скорость впускания воздуха определяется, с одной стороны, длиной и диаметром капилляра, а с другой—положением крана, которое удобно устанавливать с помощью длинной рукоятки.

Более точно можно регулировать давление в приборе при помощи обыкновенной, достаточно длинной пробирки с боковым отводом, наполненной ртутью (рис. 96), играющей роль ртутного затвора. Устанавливая капиллярную трубку на определенной высоте, можно легко установить требуемое разрежение, при увеличении которого воздух начнет проходить через ртуть в прибор.

Такой маностат следует предварительно прокалибрировать по обыкновенному вакуум-манометру.

Из других маностатов этой группы заслуживает внимания пружинный маностат (рис. 97). В металлический корпус маностата помещен стальной шарик *1*, тщательно пришлифованный к гнезду с отверстием, ведущим в атмосферу. Шарик прижимается к гнезду пружиной *2*, давление которой регулируется винтом *3*. Эффективность этого прибора зависит главным образом от герметичности места соединения шарика с гнездом.

Оригинальный механический маностат схематически изображен на рис. 98. Приспособлением, запирающим стеклянный капилляр *4*, ведущий к эвакуируемому прибору, является металлическая пластинка *6* с приклеенной к ней резиновой пластинкой *5*.

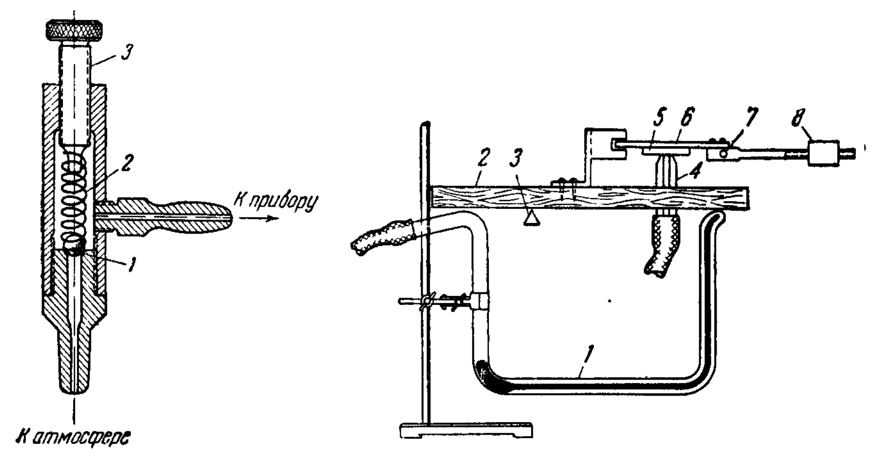


Рис. 97. Пружинный маностат:

1—стальной шарик; *2*—пружина; *3*—регулировочный винт.

Рис. 98. Маностат с пружиной из манометрической трубки:

1—манометрическая трубка с ртутью; *2*—рычаг; *3*—призма; *4*—капилляр; *5*—резиновая пластинка; *6*—металлическая пластинка; *7*—ось; *8*—противовес.

Металлическая пластинка *6* прикреплена к стержню с противовесом *8*, свободно вращающемуся на оси *7*. Главной регулирующей частью маностата является стеклянная U-образная манометрическая трубка *1*, наполненная ртутью, как показано на рисунке, и играющая роль пружины. Внутренний диаметр левой части трубки 5 *мм*, нижняя и правая части трубки толстостенны, внутренний диаметр их 3 *мм*. Верхний запаянный конец правого колена манометрической трубки поддерживает легкий деревянный рычаг *2*, свободно соединенный с пластинкой *6*. При эвакуировании системы ртуть в правом колене трубки опускается, в результате чего колено становится легче и, пружиня, слегка поднимает пра-

вое плечо деревянного рычага. При этом резиновая пластинка отходит от отверстия капилляра, давая доступ воздуху. Диапазон давлений для данного маностата зависит от высоты U-образной трубки. Прибор регулируют укреплением капилляра на определенной высоте и установкой противовеса.

Очень удобны маностаты контактного типа, при работе которых происходит замыкание или размыкание тока. Таким образом, можно либо включать или выключать мотор вакуум-насоса (через реле), либо впускать воздух в систему через толстостенный капилляр, закрывающийся резиновой пластинкой, укрепленной на сердечнике соленоида.

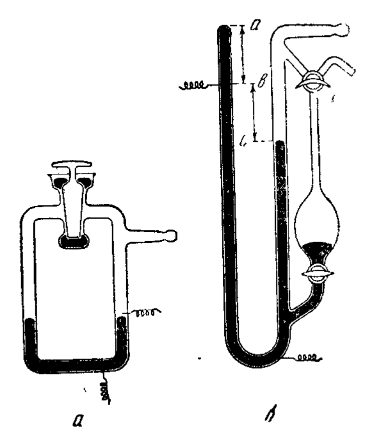


Рис. 99. Ртутные контактные маностаты:

а — О-образный; б — U-образный.

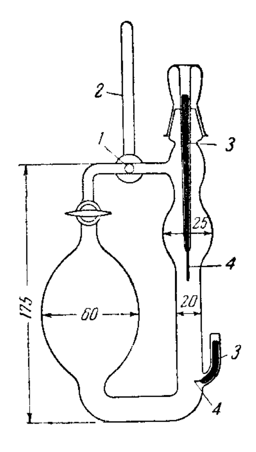


Рис. 100. Сернокислотный маностат

1—отводная трубка к прибору (перпендикулярна к плоскости рисунка); *2* — рукоятка: *3*—ртуть; *4*—платиновые контакты.

Простой и удобный маностат этого типа (рис. 99,*а*) состоит из замкнутой О-образной стеклянной трубки с краном вверху и с боковым отводом, присоединенным к эвакуируемой системе. Нижняя часть трубки наполнена ртутью, которая постоянно соприкасается с одним нижним контактом и почти достигает второго. Вначале устанавливают требуемое разрежение при открытом кране маностата, после чего кран закрывают. При нежелательном увеличении вакуума ртуть в правом колене поднимается и замыкает ток.

Маностат другой конструкции (рис. 99,*б*) представляет собой обыкновенную манометрическую трубку с небольшим резервуаром. Резервуар соединен краном с нижней частью открытого колена трубки и трехходовым краном с верхней частью открытого

колена и с атмосферой. Один из контактов введен в нижний изгиб трубки, а другой—в закрытое колено на середине расстояния между уровнями ртути в обоих коленах ($ab=bc$). В этом положении маностат установлен на 0 *мм*. Открывая нижний кран, можно спустить некоторое количество ртути из правого колена в резервуар и таким образом установить маностат на желаемое остаточное давление, при достижении которого ток будет прерван. Для уменьшения требуемого остаточного давления резервуар маностата, включенного в эвакуированную систему, соединяют при помощи трехходового крана с атмосферой, в результате чего ртуть в правом колене поднимается на нужную высоту.

Увеличение чувствительности маностата может быть достигнуто заменой ртути более легкой жидкостью. В качестве такой жидкости удобно применять серную кислоту уд. веса 1,71 (78%). Серная кислота хорошо проводит электрический ток и легче ртути в 7 раз; с другой стороны, вязкость ее в 15 раз больше вязкости ртути, что требует применения трубок примерно в 4 раза большего диаметра. Концентрированная серная кислота (уд. вес 1,84) не пригодна для этой цели, так как в вакууме она медленно выделяет газы кислотного характера.

Маностат с серной кислотой (рис. 100) сконструирован примерно по тому же принципу, что и ртутный маностат, приведенный на рис. 99,*а*. Отводная трубка одновременно служит осью, по которой маностат можно наклонять в ту или другую сторону. Сначала при открытом кране устанавливают требуемый вакуум, затем закрывают кран и наклоняют маностат так, чтобы уровень серной кислоты в правом колене находился как раз под верхним контактом. Замыкание тока происходит при малейшем увеличении разрежения.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПЕРЕГОНКА

Сущность молекулярной перегонки состоит в том, что молекулы подвергаемого перегонке вещества, оторвавшись от испаряющей поверхности, достигают конденсирующей поверхности, не сталкиваясь с другими молекулами.

Это может быть осуществлено только при выполнении некоторых требований, связанных друг с другом, но удовлетворяемых независимо друг от друга.

1. В системе должен быть создан достаточно высокий вакуум, чтобы обеспечить для молекул испаряющегося вещества возможность движения по прямой на достаточное расстояние без соударений с другими молекулами.

2. Расстояние между испаряющей и конденсирующей поверхностями в приборе должно быть меньше средней длины свободного пробега молекул в данных условиях.

Зависимость этих условий друг от друга определяется тем, что длина свободного пробега молекул обратно пропорциональна величине остаточного давления (табл. 42).

Для больших молекул органических соединений средние длины свободного пробега будут соответственно еще меньше.

Таблица 42

Зависимость длины свободного пробега молекул газов воздуха от давления

Давление в *мм* рт. ст.	Средняя длина пробега молекул газов воздуха в *см*
1,0	0,00562
0,1	0,0562
0,01	0,562
0,001	5,62
0,0001	56,2

При молекулярной перегонке не образуется насыщенной паровой фазы и обычные газовые законы становятся неприменимыми. Ясно, что в этих условиях теряют смысл определение температуры кипения вещества и точное измерение разрежения. Достаточной характеристикой является температура бани и порядок величины остаточного давления, составляющий обычно $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *мм*.

Для расчета условий перегонки можно пользоваться уравнением скорости молекулярной перегонки, которая зависит от поверхности испарения, давления пара вещества в данных условиях, молекулярного веса и температуры:

$$n = p \cdot s \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot M \cdot RT}}$$

где n—скорость перегонки в молях в сек.;
p—давление пара вещества в *дин/см*^{2};
s—поверхность испарения в *см*^{2};
M—молекулярный вес;
R—газовая постоянная ($8{,}3 \cdot 10^7$ *эрг*/°C);
T—абсолютная температура.

Однако действительная скорость перегонки всегда значительно меньше вычисленной, что определяется рядом факторов, зависящих от конструкции прибора, и главным образом скоростью испарения вещества с конденсирующей поверхности. Поэтому эффективность молекулярной перегонки в большой мере зависит от степени охлаждения конденсирующей поверхности; температура конденсирующей поверхности должна быть не менее чем на 100° ниже температуры испаряющей поверхности.

При молекулярной перегонке жидкость не кипит, а испаряется с поверхности. Поэтому, во избежание излишнего перегрева нижележащих слоев жидкости, конструкция прибора для перегонки должна быть такова, чтобы толщина слоя перегоняемого вещества была возможно малой. В слое жидкости толщиной 0,1—0,2 *мм* имеется около 50 000 мономолекулярных слоев. На современных установках по перегонке рыбьего жира добиваются получения пленки толщиной 0,001—0,005 *мм*. Такая пленка содержит 400—2000 мономолекулярных слоев, причем длительность контакта вещества с нагреваемой поверхностью составляет около 0,001 сек.

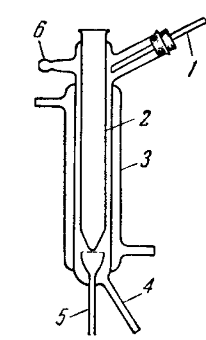


Рис. 101. Схема прибора для пленочной молекулярной перегонки:
1—трубка для подачи жидкости; *2*—нагреваемая пробирка; *3*—рубашка для охлаждения; *4*—трубка для спуска дестиллата; *5*—трубка для спуска неперегнавшегося остатка; *6*—отвод к насосу.

На рис. 101 схематически изображен прибор для непрерывной молекулярной перегонки большого количества жидкости. Прибор работает по принципу пленочной перегонки. Жидкость, поступающая по трубке *1*, попадает на внешнюю поверхность центральной трубки *2*, обогреваемой изнутри, образуя на поверхности тонкую пленку. Продукт перегонки собирается на внутренней поверхности охлаждающей рубашки *3* и стекает по трубке *4*. Неперегнавшийся остаток стекает по трубке *5*.

В приборах другой конструкции нет охлаждающей рубашки, так как при нагревании внутренней трубки до температуры выше 100° в большинстве случаев достаточно воздушного охлаждения.

Поскольку при молекулярной перегонке молекулы испаряющейся жидкости почти не сталкиваются друг с другом, то естественно, что осуществление в этих условиях дробной перегонки в общепринятом смысле, т. е. процесса, основанного на достижении фазового равновесия и массообмена между паром и жидкостью,—невозможно. Поэтому дробное разделение путем молекулярной перегонки может происходить только при значительном различии в давлении пара каждого из компонентов смеси.

Сравнительно простой прибор для молекулярной перегонки (рис. 102) может быть смонтирован из обыкновенной перегонной колбы со шлифами. В горло колбы вставляют пальцеобразный холодильник, слегка изогнутый на конце и имеющий сбоку небольшой оттянутый бугорок для стекания капель. Отводную трубку перегонной колбы немного изгибают и соединяют с вакуум-приемником. Для шлифов следует применять специальную смазку с минимальным давлением пара.

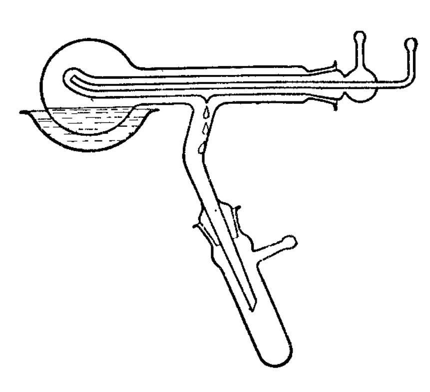


Рис. 102. Прибор для молекулярной перегонки, смонтированный из перегонной колбы.

Хорошей смазкой является остаток, получающийся в количестве 10—15% от молекулярной перегонки обыкновенного вазелина.

Следует помнить, что до начала молекулярной перегонки вакуум необходимо увеличивать постепенно и долгое время выдерживать прибор с загруженной жидкостью в высоком вакууме для полного удаления газов, растворенных в жидкости и адсорбированных на стенках прибора.

Относительно низкая температура молекулярной перегонки позволяет с успехом использовать ее для очистки веществ, разлагающихся при более сильном нагревании. Главным образом это касается веществ с большим молекулярным весом. В настоящее время при помощи молекулярной перегонки удается очищать вещества с молекулярным весом порядка 1000.

ПЕРЕГОНКА С ПАРОМ

Очистка органических веществ путем перегонки с паром часто дает значительно лучшие результаты, чем обыкновенная перегонка или кристаллизация, особенно в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством смолистых примесей. Обычно применяют перегонку с водяным паром, но по существу этот способ является лишь частным случаем перегонки с паром вообще. Иногда лучший эффект дает применение паров других жидкостей, например нефтяных фракций или ртути. Очистка *n*-нитрофенола перегонкой его с парами керосиновой фракции, кипящей в пределах 130—160° при 16 *мм*, дает значительно больший выход, чем перекристаллизация, тогда как с водяным паром *n*-нитрофенол почти не перегоняется. Индиго получается в очень чистом состоянии при перегонке его с парами высококипящего керосина. Перегонка с парами ртути может быть использована для очистки хризена, пирена и других многоядерных ароматических углеводородов.

Хотя многие вещества практически не удается перегонять с водяным паром, тем не менее летучесть с водяным паром не является специфической особенностью какой-либо группы веществ, а зависит лишь от достаточной величины давления пара вещества при данной температуре и в присутствии воды. При этом

совершенно безразлично, перегонять ли вещество с пропусканием пара извне или же подвергать перегонке смесь его с водой.

По своему поведению при перегонке с водяным паром вещества могут быть разбиты на две группы:

1) вещества, практически нерастворимые в воде и не изменяющие давления пара в присутствии воды (углеводороды, галоидо- и нитропроизводные углеводородов);

2) вещества, растворимые в воде и сильно уменьшающие давление пара в присутствии воды (кислоты, спирты, фенолы, амины).

В первом случае при перегонке с паром весовые количества компонентов паровой фазы относятся друг к другу, как произведения их молекулярных весов и парциальных давлений при температуре кипения:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{M_1 \cdot p_1}{M_2 \cdot p_2}$$

где w_1 и w_2—весовые количества перегоняемого вещества и воды в паровой фазе, а следовательно и в дестиллате;

M_1 и M_2—их молекулярные веса;

p_1 и p_2—соответствующие величины давления пара.

В гомологических рядах этой группы соединений увеличение молекулярного веса сопровождается значительно более резким падением давления пара, вследствие чего летучесть с водяным паром также сильно уменьшается. Так, при 750 *мм* давления с 1 *мл* воды перегоняется 11,8 *мл* бензола, 4,7 *мл* толуола или 2,3 *мл* ксилола.

Во втором случае перегонка с паром определяется более сложными взаимоотношениями. Молекулы таких веществ ассоциированы и образуют в водном растворе более или менее стойкие гидраты. Поэтому в присутствии воды давление пара этих соединений сильно уменьшается, и перегонка с паром характеризуется лишь константой, вычисляемой на основании эмпирически устанавливаемого состава дестиллата:

$$K = \frac{\lg x_1 - \lg x_2}{\lg y_1 - \lg y_2}$$

где x_1 и y_1—процентное содержание вещества и воды в перегонной колбе в начале какого-либо периода перегонки;

x_2 и y_2—соответствующие количества вещества и воды в конце этого периода.

Следует отметить, что величина K может изменяться в зависимости от условий перегонки, и использование ее для вычислений допустимо только при работе в тех же условиях и с чистыми веществами. Величины K, приведенные в табл. 43, получены в результате перегонки вещества с 200 *мл* воды из конической колбы емкостью 300 *мл*.

Таблица 43

Относительная летучесть с водяным паром веществ, давление пара которых уменьшается в присутствии воды

Вещество	K	Вещество	K
Хлоруксусная кислота	0,047	Аммиак	13,0
Пировиноградная кислота	0,074	Этиламин	20,0
Муравьиная кислота	0,370	*н*-Пропиламин	30,0
Уксусная кислота	0,657	*н*-Бутиламин	40,0
Кротоновая кислота	0,760	Диэтиламин	43,0
Пропионовая кислота	1,239	Бензиламин	3,27
Масляная кислота	1,960	α-Нафтиламин	1,05
Диэтилуксусная кислота	4,570	Анилин	5,51
Фенилуксусная кислота	0,070	Метиланилин	16,0
Коричная кислота	0,102	*п*-Нитрофенол	0,005
Антраниловая кислота	0,019	*м*-Нитрофенол	0,01
Анисовая кислота	0,050	*п*-Хлорфенол	1,30
Салициловая кислота	0,088	Фенол	1,94
Бензойная кислота	0,270	Тимол	12,0
п-Толуиловая кислота	0,378	Формальдегид	2,6
м-Толуиловая кислота	0,420	Ацетальдегид	>40,0
о-Толуиловая кислота	0,508	Анисовый альдегид	3,1
Этилендиамин	0,02	Бензальдегид	18,0
Метиламин	11,0		

Как видно из табл. 43, в гомологических рядах данной группы соединений зависимость между молекулярным весом и летучестью с водяным паром обратная: с увеличением молекулярного веса возрастает и летучесть с паром. Это может быть объяснено тем, что при увеличении углеводородного остатка увеличивается и его влияние на свойства молекулы в целом, а влияние полярной группы уменьшается. По той же причине введение в молекулу второй полярной группы вызывает резкое понижение летучести с водяным паром. Так, хлоруксусная кислота в 14 раз менее летуча, чем уксусная кислота; антраниловая кислота в 15 раз менее летуча, чем бензойная кислота и в 290 раз менее летуча, чем анилин; *п*-нитрофенол в 388 раз менее летуч, чем фенол, а этилендиамин в 1000 раз менее летуч, чем этиламин.

При перегонке с паром рекомендуется прибавлять к воде какую-либо инертную неорганическую соль (рис. 103). В результате этого приема, с одной стороны, повышается температура кипения смеси и увеличивается содержание вещества в паровой фазе; с другой стороны, добавление неорганических солей, особенно хлористого натрия, оказывает известное специфическое действие на величину *K* (см. выше), повидимому, уменьшая степень гидратации полярных соединений. Действительно, ни повышение температуры кипения, достигаемое добавлением других инертных веществ, ни применение иных солей не дает того эффекта при перегонке с водяным паром органических кислот, какой наблюдается в присутствии хлористого натрия (рис. 104).

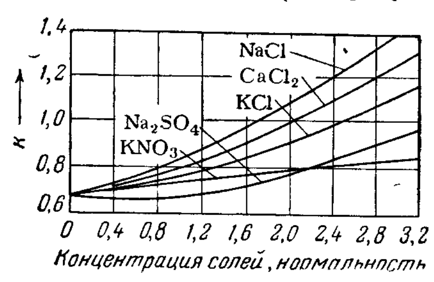


Рис. 103. Влияние солей на перегонку уксусной кислоты с водяным паром.

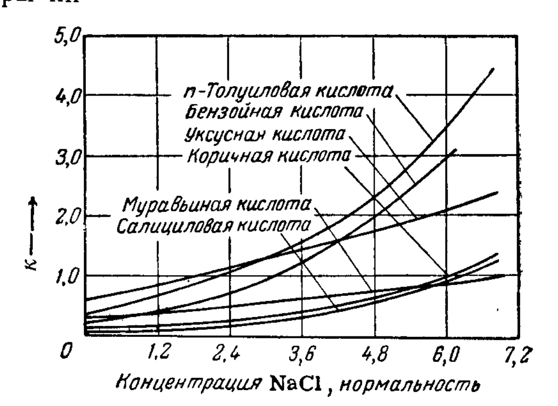


Рис. 104. Влияние различных концентраций хлористого натрия на перегонку органических кислот с водяным паром.

Многие ортодизамещенные производные бензола значительно более летучи с паром, чем соответствующие мета- или параизомеры. Особенно ясно это явление отмечается в тех случаях, когда замещающие группы сильно полярны и способны к образованию внутренних комплексов в результате возникновения водородной связи (рис. 105).

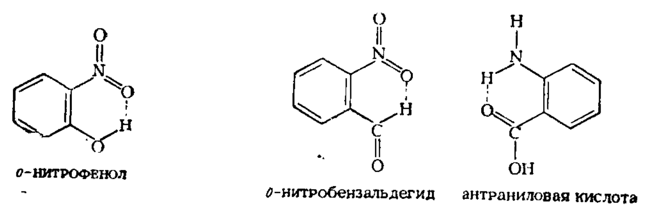


Рис. 105. Строение некоторых ароматических ортодизамещенных производных с водородной связью.

У такого рода соединений полярные группы взаимно насыщаются, и эти вещества поэтому менее способны к гидратации; в результате летучесть их с паром оказывается относительно большей, чем у изомерных соединений (табл. 44). Правда, повышенная летучесть с водяным паром не всегда может быть объяснена таким образом.

Таблица 44

Относительная летучесть с водяным паром некоторых дизамещенных производных бензола

Заместители	Расположение заместителей			Заместители	Расположение заместителей		
	орто	мета	пара		орто	мета	пара
COOH, Cl	4,01	4,38	1	$NHCOCH_3$, NO_2	43,1	2,00	1
COOH, CH_3	4,49	2,81	1	NH_2, NO_2	47,9	9,49	1
$NHCOCH_3$, Cl	6,61	0,60	1	OH, NO_2	160,0	3,32	1
COOH, NO_2	20,9	7,30	1	COOH, OH	1320,0	5,00	1

Дробная перегонка с водяным паром смеси веществ, мало отличающихся друг от друга по давлению пара в присутствии воды, практически бесполезна. Только в тех случаях, когда летучесть компонентов смеси весьма различна, удается путем последовательного отбора фракций осуществить их разделение. В частности, такой способ разделения нередко бывает полезен при выделении чистых веществ из смеси их с большим количеством смолистых продуктов.

Во многих случаях целесообразно применять перегонку с перегретым паром, что позволяет увеличить давление пара очищаемого вещества путем повышения температуры кипения, если только при этом нет опасности разложения вещества при слишком высокой температуре. Существуют два основных приема перегонки с перегретым паром: пропускание пара с температурой 100° в колбу с веществом, нагретую до более высокой температуры, или применение предварительно перегретого до определенной температуры пара. Обычно оба эти приема комбинируют. Необходимо поддерживать определенную температуру перегретого пара, чтобы контролировать скорость перегонки и избежать разложения.

При повышении температуры скорость перегонки с паром возрастает во много раз, и поэтому применение перегретого пара представляет очень большой интерес как средство очистки малолетучих веществ. Иллюстрацией могут служить данные (табл. 45), полученные при перегонке серы с водяным паром при различной температуре.

Как видно из табл. 45, при 194,5° скорость перегонки серы с паром примерно в 300 раз больше, чем при 100°.

Таблица 45

Перегонка серы с водяным паром

Температура в °C	Содержание серы в дестиллате в %
100	0,013
123	0,089
149	0,369
171	1,183
194,5	3,760

Для образования перегретого пара применяют пароперегреватели различных конструкций. Обычно пар из парообразователя поступает в металлический или стеклянный змеевик, помещенный в воздушной или масляной бане, нагретой до определенной температуры. Необходимо измерять как температуру поступающего в колбу перегретого пара, так и температуру пара с отгоняемым веществом при выходе из колбы. Во избежание охлаждения перегретого пара при прохождении его через перегонную колбу последнюю рекомендуется погрузить как можно глубже в баню, нагретую до требуемой температуры, а все горло колбы плотно обернуть асбестовым шнуром.

Если перегонка с перегретым паром ведется при температуре, превышающей 120—130°, то следует иметь в виду, что для конденсации пара необходимо к перегонной колбе присоединить последовательно сначала воздушный, а лишь затем водяной холодильник.

Нередко очень хорошие результаты можно получать при перегонке с водяным паром в вакууме. Давление пара воды как сильно ассоциированного вещества падает быстрее при понижении температуры, чем давление пара других веществ. Поэтому летучесть вещества с паром в вакууме будет, как правило, относительно больше. Этот способ неоднократно был с успехом использован для очистки веществ с большим молекулярным весом. При этом почти всегда имеют место условия перегонки с перегретым паром, так как приходится нагревать перегонную колбу значительно выше, чем это необходимо для кипения воды при данном разрежении.

Для перегонки с водяным паром в вакууме удобнее и проще всего поместить в перегонную колбу очищаемое вещество вместе с достаточно большим количеством воды и вести перегонку в вакууме, получаемом от водоструйного насоса. При этом следует обращать внимание на хорошее охлаждение приемника, так как в противном случае часть вещества в парообразном состоянии вместе с парами воды может, не конденсируясь, попасть в насос и будет потеряна.

Также можно вводить пар в колбу для перегонки в вакууме извне, через капилляр, который обычно служит для пропускания воздуха. При этом перед капилляром помещают в качестве

предохранителя Т-образную трубку; через один конец трубки избыток пара, образующегося в генераторе, уходит в атмосферу. Таким образом, погружая перегонную колбу в баню, нагретую до более высокой температуры, чем температура кипения воды при данном разрежении, и изолируя горло колбы асбестом, можно легко осуществить перегонку в вакууме с перегретым паром.

АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Существуют двойные и тройные смеси с определенным соотношением компонентов, у которых состав насыщенного пара и жидкости одинаков. Такие смеси кипят при температуре более низкой или более высокой, чем температура кипения каждого компонента смеси в отдельности, и называются постояннокипящими, или азеотропными смесями. Явление азеотропии обусловлено сложными взаимоотношениями молекул в жидкости, основанными главным образом на силах сцепления, ассоциации и сольватации. Большую роль в этих явлениях играют водородные связи, т. е. свойство атома водорода в группах OH, NH_2, COOH и т. п. быть координационно связанным с атомами кислорода или азота в группах—NO_2, $>C=O$, $-N=N-$ и т. п.

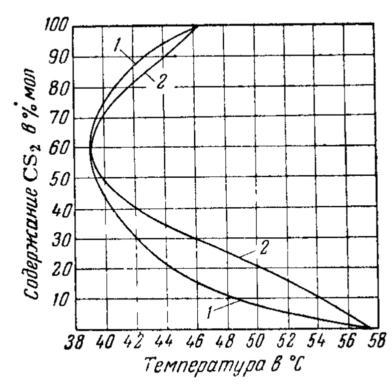


Рис. 106. Диаграмма фазового равновесия смеси сероуглерода с ацетоном:

1—состав жидкости; 2—состав пара.

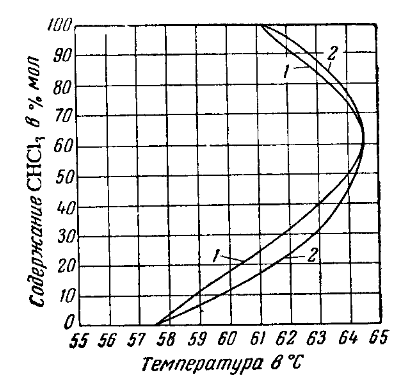


Рис. 107. Диаграмма фазового равновесия смеси хлороформа с ацетоном:

1—состав жидкости; 2—состав пара.

Для наглядности приведены графические изображения фазового равновесия смеси сероуглерода с ацетоном, обладающей минимумом температуры кипения (39,2°) при содержании 61,0% мол. сероуглерода, и смеси хлороформа с ацетоном, имеющей максимум температуры кипения (64,5°) при содержании 65,5% мол. хлороформа (рис. 106 и 107). При другом соотноше-

нии веществ в исходной смеси содержание компонентов в жидкой и паровой фазах будет различным, а при перегонке такая смесь будет вести себя, как состоящая из двух индивидуальных веществ: азеотропной смеси указанного состава и компонента, содержащегося в избытке по отношению к этой азеотропной смеси.

Какого-либо определенного правила, которое позволило бы заранее предсказать возможность образования азеотропной смеси, пока не установлено, хотя различные попытки в этом направлении неоднократно делались.

Азеотропия на практике находит довольно разнообразное применение. Ею пользуются для абсолютирования растворителей (стр. 34), для удаления воды из реакционной смеси (в частности, при получении сложных эфиров), для выделения и очистки различных веществ и т. д.

Азеотропные смеси встречаются очень часто, причем подавляющее большинство из них обладает минимумом температуры кипения. Известно свыше 3000 азеотропных смесей с минимумом температуры кипения и всего около 250 смесей с максимумом температуры кипения. Последние всегда гомогенны и чаще всего состоят из воды и какой-либо кислоты или же из компонентов, обладающих кислотным или основным характером. Если компоненты постоянно кипящей смеси смешиваются друг с другом, то в случае азеотропной смеси с минимумом температуры кипения при смешении наблюдается понижение температуры, а в случае азеотропной смеси с максимумом температуры кипения происходит разогревание.

В табл. 46—48 приведены некоторые данные о наиболее часто встречающихся азеотропных смесях.

Таблица 46

Двойные азеотропные смеси с минимумом температуры кипения

Двойные смеси с водой (темп. кип. 100°)			
второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание воды в %
Этиловый эфир	34,5	34,1	1,3
Хлороформ	61,2	56,1	2,5
Бензол	80,4	69,2	8,8
Акрилонитрил	78,0	70,0	13,0
Этилацетат	77,1	70,4	6,1
Дихлорэтан	83,7	72,0	19,5
Ацетонитрил	82,0	76,0	16,0
Этиловый спирт	78,3	78,1	4,4

Продолжение табл. 46

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание воды в %
Изопропиловый спирт	82,4	80,4	12,1
Толуол	110,5	84,1	13,5
н-Пропиловый спирт	97,2	87,7	28,3
Изобутиловый спирт	108,4	89,9	33,2
Ксилол (смесь изомеров)	137—140,5	92	35
н-Бутиловый спирт	117,7	92,2	37,5
Пиридин	115,1	92,5	40,6
Изоамиловый спирт	131,0	95,1	49,6
н-Амиловый спирт	138,3	95,4	44,7
Этиленхлоргидрин	129,0	97,8	59,0

Двойные смеси с метиловым спиртом (темп. кип. 64,7°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание метилового спирта в %
Сероуглерод	46,3	37,3	14,1
Хлороформ	61,2	53,5	12,6
Метилацетат	57,0	54,0	18,9
Ацетон	57,2	55,7	12,1
Четыреххлористый углерод	76,8	55,7	20,6
Бензол	80,4	58,3	39,5
Дихлорэтан	83,7	59,5	34,6
Этилацетат	77,1	62,3	80,0

Двойные смеси с этиловым спиртом (темп. кип. 78,3°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание этилового спирта в %
Сероуглерод	46,3	42,4	9,0
Хлороформ	61,2	59,3	6,8
Четыреххлористый углерод	76,8	64,9	15,9
Бензол	80,4	68,2	32,4
Дихлорэтан	83,7	70,2	37,0
Этилацетат	77,1	71,8	30,8
Толуол	110,5	76,6	68,0

Двойные смеси с изопропиловым спиртом (темп. кип. 82,4°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание изопропилового спирта в %
Сероуглерод	46,3	44,6	8,1
Хлороформ	61,2	60,8	4,2
Четыреххлористый углерод	76,8	67,0	18,0
Бензол	80,4	71,9	33,3
Этилацетат	77,1	74,8	23,0
Толуол	110,5	80,6	68,6

Двойные смеси с изобутиловым спиртом (темп. кип. 108,4°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание изобутилового спирта в %
Бензол	80,4	79,8	9,5
Толуол	110,5	101,1	44,6
Хлорбензол	132,0	107,2	65,2

Двойные смеси с уксусной кислотой (темп. кип. 118,0°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание уксусной кислоты в %
Бензол	80,4	80,0	96,8
Толуол	110,5	105,4	52,3
Хлорбензол	132,0	114,6	58,4
м-Ксилол	139,0	115,4	27,4

Двойные смеси с сероуглеродом (темп. кип. 46,3°)

второй компонент	темп. кип. второго компонента в °C	темп. кип. азеотропной смеси в °C	содержание сероуглерода в %
Этиловый эфир	34,5	34,5	1
Ацетон	57,5	39,2	67,2

Таблица 47

Двойные азеотропные смеси с максимумом температуры кипения (вода—кислота)

Кислота	Темп. кип. кислоты в °С	Темп. кип. азеотропной смеси в °С	Содержание кислоты в %
Муравьиная	+101	107	77
Хлористоводородная	—84	110	20,2
Фтористоводородная	+19,5	120	37
Азотная	+86	120,5	68
Бромистоводородная	—67	126	47,7
Иодистоводородная	—35	127	57

Таблица 48

Тройные азеотропные смеси

Компоненты	Содержание в азеотропной смеси в %	Темп. кип. азеотропной смеси в °С	Компоненты	Содержание в азеотропной смеси в %	Темп. кип. азеотропной смеси в °С
Вода	3,4		Вода	5,0	
Этиловый спирт	10,3	61,8	Этиловый спирт	17,0	66,7
Четыреххлористый углерод	86,3		Дихлорэтан	78,0	
Вода	7,4		Вода	8,6	
Этиловый спирт	18,5	64,9	Пропиловый спирт	9,0	68,5
Бензол	74,1		Бензол	82,4	
Вода	7,5		Вода	10,3	
Изопропилов. спирт	18,7	66,5	Этиловый спирт	8,8	70,3
Бензол	73,8		Этилацетат	80,9	

При перегонке азеотропные смеси ведут себя, как индивидуальные вещества. Они кипят при постоянной температуре без изменения состава. Однако, изменяя давление, можно разделить азеотропную смесь на компоненты, поскольку давление пара последних практически никогда не изменяется в одинаковой степени при изменении общего давления. Так, например, при увеличении разрежения содержание этилового спирта в азеотропной смеси его с водой возрастает (табл. 49), а при остаточном давлении ниже 75 *мм* спирт и вода вообще не образуют постояннокипящей смеси.

Таблица 49

Зависимость состава азеотропной смеси этилового спирта с водой от давления

Давление в *мм* рт. ст.	Темп. кип. азеотропной смеси в °С	Содержание спирта в азеотропной смеси в %
760	78,1	95,6
400	62,8	96,5
200	47,8	97,5
150	42,0	98,6
100	34,2	99,8

Другой способ разделения двойной азеотропной смеси состоит в добавлении третьего компонента, который может образовать тройную азеотропную смесь с более низкой температурой кипения, как это, например, имеет место при абсолютировании спирта отгонкой смеси спирта, воды и бензола (стр. 35). Иногда при добавлении третьего компонента образуется новая двойная азеотропная смесь, при отгонке которой можно выделить одну из составных частей первоначальной смеси. Так, если к азеотропной смеси толуола с уксусной кислотой, кипящей при 105,4°, прибавить воду, то при перегонке в первую очередь будет отгоняться азеотропная смесь толуола с водой, кипящая при 84,1°, а затем уксусная кислота, которая не образует с водой постоянно кипящей смеси. Наконец, для выделения одного из компонентов азеотропной смеси можно воспользоваться любым способом, кроме перегонки: вымораживанием, химической реакцией, в которой участвует один из компонентов смеси, и т. п.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Н. И. Гельперин, Дистилляция и ректификация, Госхимиздат, 1947.

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948, стр. 99, 135.

Э. А. Мортои, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 73, 96, 118.

К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 48, 126, 193, 209.

Вакуумное оборудование и вакуумная техника. Сборник статей, Издат. ин. лит., 1951.

М. И. Розенгарт, Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, 1951.

В. В. Кафаров, Л. М. Бляхман, ЖПХ, 23, 244 (1950).

Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. I, стр. 58, т. VI, стр. 17.

J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 581, 859.

ГЛАВА VIII

ВОЗГОНКА

Возгонкой в строгом смысле этого слова называют испарение твердого тела с последующей конденсацией пара непосредственно в твердое тело, минуя жидкую фазу; процесс протекает, следовательно, при температуре более низкой, чем температура плавления возгоняемого вещества. Однако нередко, особенно в случае смесей, содержащих много смолистых веществ, даже слабое нагревание приводит к плавлению и возгонка протекает по схеме

твердое тело→жидкость→пар→твердое тело

Практически важнее всего соблюдать условия, при которых осуществляется последний этап процесса, т. е. превращение паров вещества непосредственно в твердое тело. В противном случае теряется бо̀льшая часть преимуществ этого изящного способа очистки и выделения многих твердых веществ. Желательно все же, чтобы и первая фаза процесса—испарение, также протекала без предварительного превращения твердого тела в жидкость.

Температура плавления вещества не связана непосредственно с температурой его кипения. Известны соединения, температура кипения которых очень близка к температуре плавления, например бромциан (темп. пл. 52°, темп. кип. 61,6°), а также такие, которые возгоняются при атмосферном давлении не плавясь, например иодциан (темп. возг. 143°), серный ангидрид (β-форма, темп. возг. 50°). При эвакуировании можно достигнуть такой степени разрежения, когда давление в приборе сравняется с давлением пара вещества при данной температуре. В случае жидкости при этом наступает кипение, в случае твердого тела происходит возгонка, температура которой (при определенном давлении) также является величиной, характерной для данного индивидуального вещества.

При дальнейшем разрежении до остаточного давления порядка $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$ *мм* и ниже длина свободного пробега молекул испаряемого вещества может превысить длину пути пара от испаряющей до конденсирующей поверхности. Такое состояние характерно для молекулярной перегонки (стр. 153), которую в данном случае можно назвать молекулярной возгонкой. Строго говоря, оба эти процесса являются частными случаями молекулярного испарения.

Поскольку возгонку часто осуществляют при такой температуре, когда давление пара вещества еще не достигает внешнего давления, то измерение температуры пара в этих случаях бесполезно; температура пара будет повышаться соответственно повышению температуры самого вещества. Даже в тех случаях, когда давление пара вещества становится равным давлению в приборе, измерение температуры в парах практически неудобно: шарик термометра покрывается кристаллами вещества и отсчет температуры становится неточным.

СРАВНЕНИЕ ВОЗГОНКИ С ПЕРЕГОНКОЙ И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Возгонка как способ выделения и очистки вещества по сравнению с перегонкой или перекристаллизацией имеет и преимущества и недостатки.

К недостаткам возгонки следует отнести, во-первых, ограниченность применения возгонки, практически пригодной только по отношению к твердым веществам, имеющим достаточно большое давление пара при сравнительно невысокой температуре. Очистку или выделение многих веществ, обладающих ничтожно малым давлением пара, нецелесообразно проводить этим способом. Во-вторых, возгонка, как правило, является процессом более длительным, чем перегонка или перекристаллизация, особенно возгонка веществ с большим молекулярным весом. Наконец, в третьих, разделение веществ, которые по своей летучести мало отличаются друг от друга, встречает затрудения при применении этого способа.

Несмотря на сказанное, преимущества возгонки по сравнению с перегонкой и перекристаллизацией весьма существенны.

Возгонка выгодно отличается от перегонки относительно низкой температурой, при которой ведется процесс. Так, например, при остаточном давлении 13 *мм* нафталин кипит при 90°, а возгоняется уже при комнатной температуре. Перегонка органических веществ практически никогда не протекает без сколько-нибудь заметного разложения, если не самого вещества, то сопутствующих ему примесей, а образующиеся при этом продукты разложения и обугливания нередко катализируют дальнейшее разложение. Естественно, что при более низкой температуре разложение происходит в значительно меньшей степени. Различие между температурой, при которой начинается возгонка в вакууме, и температурой кипения при атмосферном давлении может достигать для соединений с большим молекулярным весом 300—400°, а для металлов даже 500—1000°.

В табл. 50 приведены данные о начальной температуре возгонки некоторых органических соединений с довольно большим молекулярным весом.

Таблица 50

Температуры кипения и возгонки некоторых органических веществ

Вещество	Мол. вес	Темп. пл. в °С	Темп. кип. в °С при 760 *мм*	при 15 *мм*	в катодном вакууме*	Начало возгонки в °С в катодном вакууме*
Фенантрен . . .	178	101	340		95,5	20
Лауриновая кислота	200	43,7		176	101	22
Миристиновая кислота . . .	228	53,8		196,5	121	27
Пальмитиновая кислота . . .	256	62,6	339—356	215	138	32
Антрацен . . .	178	217	342		103,5	35
Ретен	234	98,5	390	216 (11 *мм*)	135	36
Антрахинон . .	208	285	380			36
Фенантренхинон .	208	207	>360			36
Ализарин . . .	240	289	430		153	38
Стеариновая кислота	284	71,5	~371	232	154,5	38
Лаурон	338	70,3				40
Миристон . . .	394	76,5				46
Пальмитон . . .	451	82,8				53
Стеарон	506	88,4		345 (12 *мм*)		58
Хризен	228	252,5	448		169	60
н-Дотриаконтан .	450	70,5		310	202	63

* Под катодным вакуумом или вакуумом катодного свечения подразумевается разрежение с остаточным давлением порядка 0,001 *мм* рт. ст.

По сравнению с перекристаллизацией возгонка имеет то преимущество, что подвергаемое очистке вещество вступает в соприкосновение только с молекулами газов воздуха и со стенками прибора, тогда как при перекристаллизации, кроме того, нельзя не считаться с возможностью воздействия растворителя на вещество, а также с возможностью адсорбции вещества обесцвечивающим агентом или фильтрующим материалом. Потери при перекристаллизации не только неизбежны, но обычно во много раз превышают то количество примесей или загрязнений, которое должно быть удалено. Напротив, при возгонке нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98—99%. Поэтому особенно желательно применение возгонки для очистки вещества, имеющегося в распоряжении экспериментатора в малом количестве, например менее 0,1 *г*. Нередко для получения совершенно чистого безводного и пригодного для анализа вещества достаточно однократной возгонки.

СКОРОСТЬ ВОЗГОНКИ

Как уже указывалось выше, возгонка чаще всего представляет собой относительно медленный процесс, и поэтому возможность увеличения скорости возгонки имеет очень большое значение. Скорость возгонки прямо пропорциональна давлению пара вещества при данной температуре и обратно пропорциональна внешнему давлению в приборе. Чем меньше разность между внешним давлением и давлением пара вещества, тем больше скорость возгонки. Это соотношение довольно точно может быть выражено уравнением

$$V = K \cdot \lg \frac{P}{P - P'}$$

откуда

$$V = K \cdot [\lg P - \lg(P - P')]$$

где V—скорость возгонки;
P—внешнее давление;
P'—давление пара вещества при температуре опыта;
K—постоянная величина.

Так как давление пара вещества увеличивается при нагревании, то и скорость возгонки возрастает при повышении температуры. Однако во избежание разложения повышать температуру можно только до известного в каждом отдельном случае предела. Таким образом, увеличение скорости возгонки за счет нагревания может быть использовано лишь в ограниченной степени.

Скорость возгонки также зависит от скорости удаления паров вещества от испаряющей поверхности. Для этого целесообразно пропускать над веществом слабый ток воздуха или инертного газа; в результате, с одной стороны, ускоряется процесс испарения, а с другой—пары вещества быстро охлаждаются и удаляются из зоны нагрева. Не рекомендуется вводить в прибор слишком много воздуха или другого газа, так как при этом может иметь место механическое увлечение с газом частичек мелко растертого вещества, подвергаемого возгонке; кроме того, значительное увеличение объема газа, насыщенного паром вещества при температуре конденсации, естественно, сопряжено с большими потерями.

Другим приемом увеличения скорости возгонки, основанным на удалении паров от поверхности испаряющегося вещества, является применение вакуума. При эвакуировании уменьшается число столкновений молекул испаряющегося вещества с молеку-

лами воздуха, вследствие чего увеличивается скорость диффузии пара. В высоком вакууме может происходить так называемая молекулярная возгонка, которая определяется длиной свободного пробега молекулы (стр. 154). Впрочем, хороший результат получается уже при остаточном давлении 12—15 *мм*, т. е. при работе водоструйного насоса.

На практике часто используются оба эти приема одновременно. В эвакуированный прибор для возгонки пропускают очень слабый ток воздуха или инертного газа, причем количество вводимого газа не должно заметным образом влиять на достигнутую степень разрежения.

Как и при всяком испарении, скорость возгонки прямо пропорциональна величине поверхности испаряемого вещества. Поэтому желательно, чтобы подвергаемое возгонке вещество было измельчено как можно лучше и чтобы процесс проводился при температуре ниже точки плавления вещества.

Хорошее измельчение важно не только для увеличения поверхности. В случае смеси веществ, обладающих различной летучестью, измельчение облегчает проникание паров легколетучего компонента смеси через труднолетучее вещество и способствует равномерному испарению с большой поверхности.

При выборе или конструировании аппаратуры для возгонки следует помнить, что путь паров от испаряющей до конденсирующей поверхности не должен быть слишком длинным. Кроме того, важно, особенно при возгонке веществ с большим молекулярным весом, чтобы отводная трубка прибора была расположена возможно ниже, ибо в противном случае для подъема пара на необходимую высоту нередко приходится сильно перегревать вещество.

СПОСОБЫ ВОЗГОНКИ

Следует различать, с одной стороны, возгонку при атмосферном давлении и в вакууме, а с другой — возгонку без пропускания воздуха и в токе воздуха или инертного газа. Целесообразность применения тех или иных способов уже рассматривалась выше, здесь же мы ограничимся описанием наиболее типичных и наиболее эффективных приборов, предложенных для возгонки в различных условиях.

Часто в лаборатории пользуются простейшими приборами для возгонки, которые легко смонтировать из обычной химической стеклянной посуды (рис. 108). Подвергаемое возгонке вещество покрывают куском фильтровальной бумаги или круглым фильтром, чтобы возгон не падал обратно на возгоняемое вещество. Если в качестве конденсирующей поверхности применяют перевернутую воронку (рис. 108,*а*), то для охлаждения можно на ее внешнюю поверхность поместить кусочек влажной ваты или

ткани. Прибор этого типа легко приспособить для возгонки с одновременным пропусканием воздуха или инертного газа. Для этого через трубку воронки вводят газоприводящую трубку, нижний конец которой должен находиться над поверхностью возгоняемого вещества (рис. 109).

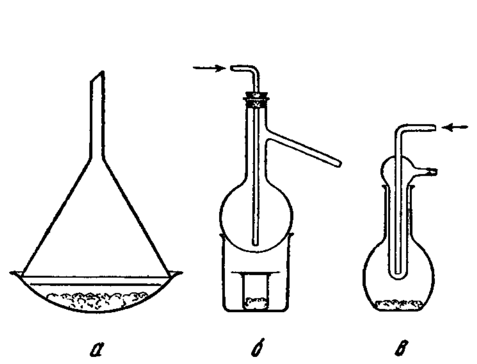


Рис. 108. Простейшие приборы для возгонки:

а—фарфоровая чашка и стеклянная воронка, *б*—два химических стакана и перегонная колба; *в*—колба и пальцеобразный холодильник.

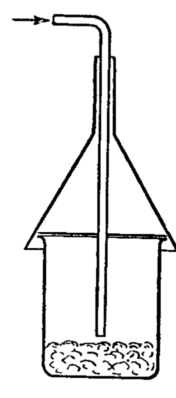


Рис. 109. Прибор для возгонки с пропусканием воздуха.

Представляет интерес прибор, схема которого изображена на рис. 110. Он состоит из полого металлического диска, через который протекает вода. В центре диска имеется круглое отверстие, в которое помещают тигель с возгоняемым веществом; сверху диск покрывают перевернутой фарфоровой или стеклянной чашкой. Преимущество этого способа состоит в том, что возгон оседает главным образом вокруг тигля на поверхности диска, не осыпается и может быть легко собран.

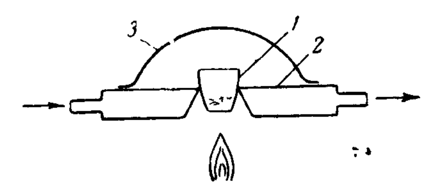


Рис. 110. Возгонка на охлаждаемом металлическом диске:

1—тигель с возгоняемым веществом; *2*—полый металлический диск; *3*—фарфоровая или стеклянная чашка.

Приборы с герметичными соединениями могут быть использованы для возгонки как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Прост и удобен прибор, изображенный на рис. 111. В широкую пробирку помещают короткий круглодонный стакан с веществом. Сверху стакан закрывают круглым бумажным фильтром и вертикальной конденсационной трубкой, суженный верхний

конец которой проходит через резиновую пробку. В другом отверстии резиновой пробки находится капилляр, через который в эвакуированный прибор поступает небольшое количество воздуха, препятствующего оседанию вещества на стенках внешней широкой пробирки.

Довольно широко пользуются прибором, показанным на рис. 112. Он состоит из трех частей, соединенных шлифами, и применяется для возгонки в вакууме. Смазывать шлифы обычной смазкой не рекомендуется, так как при нагревании она будет расплавляться и вытекать; лучше всего применять для этой цели

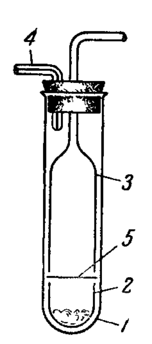


Рис. 111. Прибор для возгонки в вакууме:

1—пробирка; 2—круглодонный стакан; 3—конденсационная трубка; 4—капилляр; 5—бумажный фильтр.

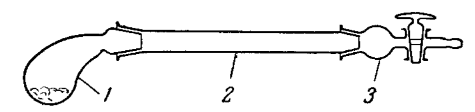


Рис. 112. Прибор для возгонки в вакууме с горизонтальной конденсационной трубкой:

1—колба с веществом; 2—конденсационная трубка; 3—головка с краном.

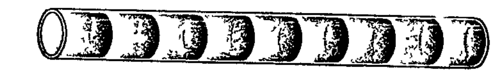


Рис. 113. Кольца возогнанного вещества, образующиеся при дробной возгонке.

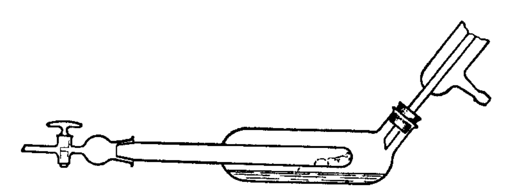


Рис. 114. Трубка для возгонки в парах кипящей жидкости.

графитовый порошок. Конденсатор этого прибора имеет вид довольно широкой горизонтальной трубки, которую в случае необходимости можно охлаждать снаружи.

Такая конструкция удобна и для дробной возгонки; для этого прибор помещают в какое-либо приспособление для нагревания, чаще всего в воздушную баню, так, чтобы снаружи оставались головка с краном и небольшая часть конденсационной трубки. Когда часть вещества возгонится и осядет в виде кольца на выступающей части трубки, прибор немного выдвигают из воздушной бани и продолжают возгонку. При многократном повто-

рении этого приема возгон собирается в трубке в виде ряда колец (рис. 113), каждое из которых можно по отдельности соскрести со стенок трубки или собрать любым другим способом.

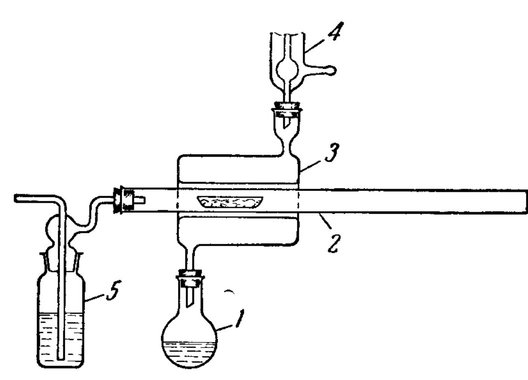


Рис. 115. Прибор со съемной рубашкой для возгонки при определенной температуре:

1—колба с кипящей жидкостью; 2—стеклянная трубка; 3—рубашка; 4—обратный холодильник; 5—промывная склянка.

При возгонке, как и при всяком испарении, необходимо возможно более строго поддерживать требуемую температуру обогрева. Для этого воздушная баня является довольно несовершенным приспособлением. Лучше пользоваться паровой баней с каким-нибудь чистым жидким веществом (стр. 32). Такой обогрев особенно удобен для приборов с горизонтальной конденсационной трубкой (рис. 114 и 115).

При работе в вакууме в токе воздуха (или инертного газа) желательно, чтобы последний предварительно пропускался через промывную склянку с серной кислотой. Этим достигается высушивание газа и, кроме того, таким образом оказывается возможным контролировать его скорость.

Простой прибор для возгонки в токе воздуха можно изготовить из достаточно широкой стеклянной трубки и воронки с пористым стеклянным фильтром (рис. 116). Пары возгоняющегося вещества при соприкосновении с холодным воздухом конденсируются в кристаллы, которые не оседают на поверхности трубки, а увлекаются током воздуха в воронку, где задерживаются фильтром. Таким образом удобно возгонять вещества, обладающие достаточно высокой температурой плавления и малым давлением пара, например антрацен, карбазол, хризен и т. п.

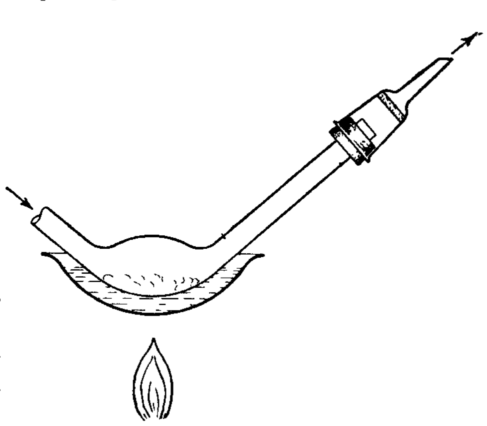


Рис. 116. Прибор для возгонки в токе воздуха.

В некоторых случаях для ускорения возгонки лучше пропускать над веществом предварительно нагретый воздух. Один из

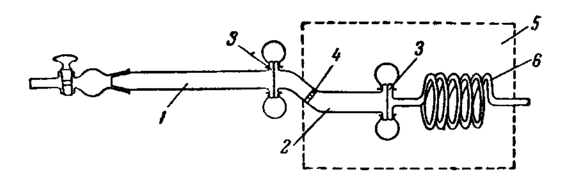


Рис. 117. Прибор для возгонки в токе нагретого воздуха:

1—конденсационная трубка; 2—плоский сосуд для возгоняемого вещества; 3—соединения на шлифах с пружинами; 4—впаянная стеклянная пористая пластинка; 5—зона нагревания; 6—змеевик для нагревания воздуха.

приборов, пригодных для этой цели, показан на рис. 117. Отдельные части этого прибора соединены флянцеобразными шлифами,

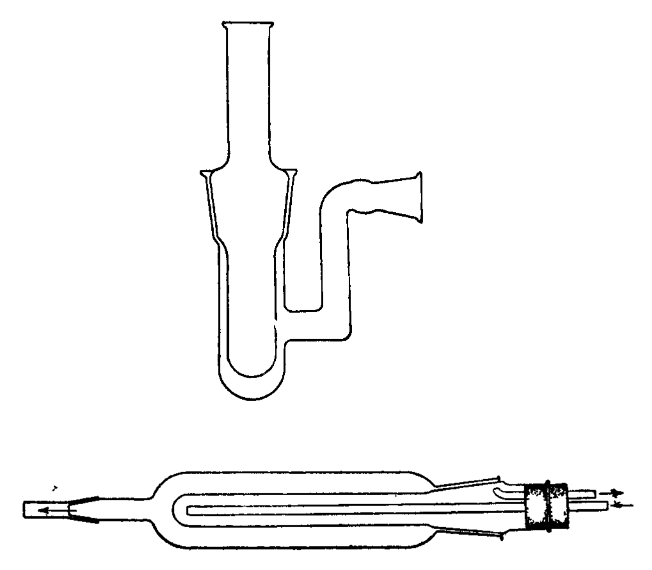


Рис. 118. Типы приборов для молекулярной возгонки.

которые закреплены пружинами *3*. Такой способ соединения стеклянных частей, подвергаемых нагреванию, удобнее, чем соединение обыкновенными коническими шлифами. Стеклянная по-

ристая пластинка *4* служит для задерживания частиц возгоняемого вещества.

Для молекулярной возгонки следует пользоваться приборами с возможно меньшим расстоянием между поверхностью вещества и конденсатором.

На рис. 118 показаны наиболее простые конструкции этого типа.

Представляет интерес прибор для молекулярной возгонки, смонтированный из двух крышек от вакуум-эксикаторов (рис. 119). Вещество, находящееся в открытом плоском сосуде, помещают на нагреваемую электрическим током спираль.

Температуру нагревания регулируют с помощью реостата.

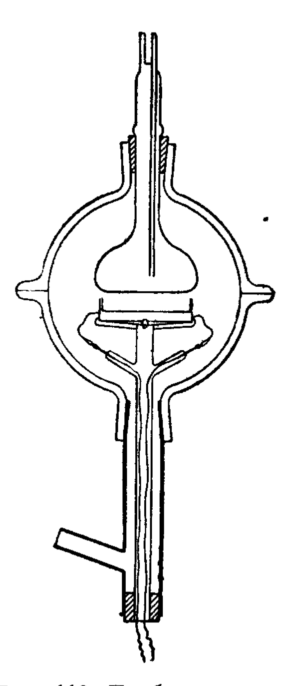


Рис. 119. Прибор для молекулярной возгонки, смонтированный из двух крышек от эксикаторов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 112, 196.

J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 663.

ГЛАВА IX

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ (ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ)

Свойство вещества плавиться при строго определенной температуре очень специфично и зависит главным образом от междумолекулярных сил сцепления и характера кристаллической решетки, не будучи обусловлено какими-либо аддитивными соотношениями.

Температура плавления в огромном большинстве случаев является характерной константой индивидуального кристаллического вещества. Определение температуры плавления—одна из операций, наиболее часто производящихся в практике работ по органической химии; по быстроте, точности и экономичности оно выгодно отличается от способов установления других констант.

Практическое значение определения температуры плавления состоит прежде всего в том, что на основании полученных данных можно судить о чистоте вещества, его идентичности с одним из известных соединений, а в некоторых случаях и о его химическом строении. Обычно очистку кристаллического вещества тем или иным способом ведут до тех пор, пока температура его плавления не будет оставаться постоянной. При определении температуры плавления «смешанной пробы», т. е. смеси исследуемого вещества с веществом, температура плавления которого известна, отсутствие понижения температуры плавления или так называемой депрессии, как правило, свидетельствует об идентичности этих веществ. Что же касается связи между температурой плавления и строением, то нередки случаи, когда величина температуры плавления может послужить источником правильного суждения о природе исследуемого вещества.

Многие вещества при нагревании изменяются, причем могут происходить различные явления: удаление кристаллизационной воды или другого растворителя из твердого сольвата, ангидридизация, разложение и т. п. Если одновременно с этим происходит превращение твердого тела в жидкое, то обыкновенно говорят о температуре плавления с разложением или же просто о температуре разложения.

Плавление вещества представляет собой чисто физическое явление. В противоположность этому разложение является химическим процессом, и температура, при которой оно происходит,

далеко не всегда может служить характеристикой, безусловно специфичной для данного соединения; эта температура зависит в первую очередь от продолжительности и скорости нагревания, а также от плотности набивки вещества в капилляре, от диаметра капилляра и т. п. При так называемом плавлении с разложением процесс разложения вещества чаще всего начинается раньше, чем наступает плавление, и в результате в момент плавления мы имеем дело не с чистым веществом, а со смесью его с продуктами разложения. Следствием этого является понижение температуры плавления, степень которого в значительной мере зависит от условий определения. Многие гидразоны, озазоны, хлороплатинаты, органические соли и солеобразные соединения имеют различную температуру плавления в зависимости от скорости нагревания. Так, тирозин при медленном нагревании плавится при 280°, тогда как при быстром нагревании температура его плавления может быть повышена до 314—318°.

Отсюда следует, что при описании веществ, плавящихся с разложением, совершенно необходимо подробно указывать условия определения температуры плавления, а также отмечать характер разложения, например изменение цвета, вспенивание, обугливание и т. п. Нередко в качестве характеристики такого рода веществ в литературе приводится величина температуры плавления с дополнением: «разл.». Такое краткое указание в значительной мере обесценивает точность приведенной цифры. Во многих случаях, не зная условий, при которых автор определял температуру плавления, не удается при повторении опыта добиться точно таких же результатов.

Иногда плавление вещества сопровождается лишь незначительным изменением окраски, на основании которого трудно судить о том, произошло ли какое-нибудь разложение или нет. Выяснение этого вопроса имеет большое значение, так как при наличии разложения необходимо производить определение температуры плавления иначе и фиксировать его условия. Для этого проще всего расплавить вещество, затем охладить его до кристаллизации и снова расплавить; если величина температуры плавления сохранилась при этом в пределах ошибки опыта, то, следовательно, разложения практически не произошло.

Относительно того, что́ считать истинной температурой плавления вещества, существуют различные точки зрения. Одни считают, что температуре плавления отвечает момент первоначального появления жидкой фазы в капилляре, т. е. «смокания» вещества, по мнению же других температуру плавления следует отмечать лишь в момент полного исчезновения твердой фазы, т. е. при наступлении полной прозрачности. Правильнее всего отмечать весь температурный интервал, начиная от смокания вещества до его полного расплавления, тем более что наличие примесей

характеризуется не только понижением температуры плавления, но и величиной этого интервала (так называемая растянутость температуры плавления). Следует отметить, что температура плавления даже совершенно чистого вещества всегда в той или иной мере нерезка, особенно при определении в капилляре. Вещество, находящееся в капилляре, значительно менее теплопроводно, чем ртуть, вследствие чего термометр нагревается быстрее, чем капилляр. Поэтому при определении температуры плавления всегда может быть отмечен момент, когда расплавился только внешний слой вещества и образовавшаяся жидкость смочила нерасплавившуюся часть его.

Чтобы по возможности уменьшить растянутость температуры плавления, зависящую от внешних условий, следует применять тонкостенные капилляры и нагревать прибор достаточно медленно, особенно вблизи ожидаемой температуры плавления. Рекомендуется за 10—20° до предполагаемой точки плавления повышать температуру со скоростью примерно 1° в минуту, а в процессе плавления—еще медленнее, со скоростью 0,2—0,3° в минуту. При соблюдении этих условий температурный интервал плавления чистого вещества в капилляре может быть доведен до 0,5° и даже менее.

Необходимо иметь в виду, что в некоторых случаях резкую температуру плавления имеют не только чистые вещества, но и смеси, в частности эвтектические смеси. С другой стороны, нередко наблюдалось, что индивидуальные кристаллические вещества имеют весьма растянутую температуру плавления, хотя и не разлагаются при этом, Такое явление может быть обусловлено полиморфизмом, превращением лабильной формы в стабильную, образованием жидких кристаллов и т. п. Например, триглицериды характеризуются наличием трех кристаллических модификаций и, соответственно, тремя температурами плавления, причем эти формы могут превращаться друг в друга при нагревании. Так, три формы трилаурина плавятся при 15,0; 35,0 и 46,4°; три формы тристеарина плавятся при 54,5; 65,0 и 71,5°.

Изменение давления, например при работе в вакууме или наоборот, с запаянными капиллярами, почти не оказывает влияния на температуру плавления. Во всяком случае это изменение выражается настолько малыми величинами (десятые доли градуса при изменении давления в десятки раз), что практически не имеет значения.

Значительно бо̀льшую роль играют конструкция прибора, применяемого для определения температуры плавления, и точное соблюдение требуемых условий опыта. Отмечалось, что при работе с различными приборами расхождение в температуре плавления достигало двух градусов, а при работе разных лиц на одном и том же приборе—одного градуса.

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ

Поскольку изменение температуры плавления вещества является важным показателем наличия примеси или же характеризует неидентичность его с другим заведомо известным веществом при определении температуры плавления смешанной пробы, необходимо, чтобы экспериментатор имел представление о поведении различных двойных смесей при их плавлении. Наиболее ясно такое поведение может быть выражено кривыми на так называемых диаграммах состояния двойных смесей (рис. 120). Эти кривые строятся по точкам, которые отвечают температурам полного расплавления смесей различного состава или, что то же самое, температурам появления кристаллов при охлаждении расплавленной смеси. На таких диаграммах по оси абсцисс откладывается состав смеси, а по оси ординат—температура плавления.

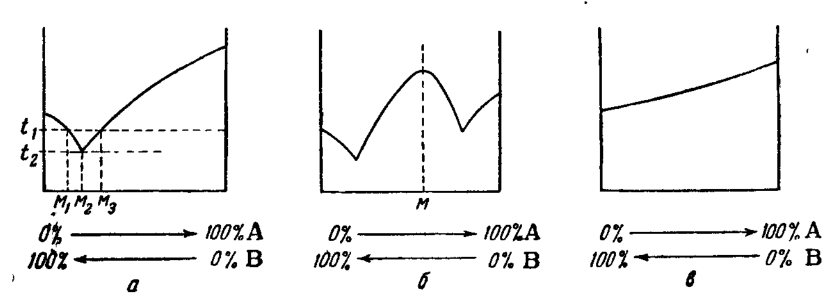


Рис. 120. Типы диаграмм состояния двойных твердых смесей.

Чаще всего на практике встречаются смеси, поведение которых при плавлении (или при кристаллизации) отвечает диаграмме *а* (рис. 120). В этом случае смеси веществ плавятся ниже, чем индивидуальные вещества. Если расплавленную смесь веществ А и В состава M_1 подвергать медленному охлаждению, то при температуре t_1 в жидкости появятся первые кристаллы вещества В. В результате этого жидкая фаза соответственно обогатится веществом А и последующее выделение кристаллов будет происходить лишь при дальнейшем понижении температуры. Таким образом легко объясняется, почему смеси веществ имеют, как правило, растянутую температуру плавления. Исключение составляют эвтектические смеси (состав M_2), которые плавятся так же резко, как и индивидуальные вещества, поскольку при температуре t_2 состав жидкой и твердой фаз одинаков как в начале, так и в конце процесса.

Следует отметить, что при наличии небольшого количества примеси температура плавления вещества может казаться доста-

точно резкой, так как в обычных условиях определения часто не удается уловить момент образования очень малого количества жидкой фазы в начале плавления.

Изучение диаграммы состояния бинарной смеси также показывает, что одна лишь величина температуры плавления смеси еще не достаточна для количественной оценки ее состава. Действительно, на той же кривой мы видим, что при температуре плавления t_1 смесь может иметь как состав M_1, так и состав M_3. Отсюда следует, что вещество может считаться чистым только в том случае, если при повторении принятого приема очистки температура его плавления остается неизменной.

Понижение температуры плавления смешанной пробы служит в лабораторной практике важнейшим признаком неидентичности исследуемого вещества с чистым образцом, имеющимся в распоряжении экспериментатора. Обычно депрессия при этом достигает 10—30°, но нередко составляет всего несколько градусов. Поэтому при определении температуры плавления смешанной пробы рекомендуется одновременно нагревать три капилляра: два со смешиваемыми веществами и один со смешанной пробой.

Оценка идентичности или неидентичности исследуемого вещества по температуре плавления смешанной пробы является настолько общепринятой, что этот прием часто считают вполне достаточным для вынесения окончательного решения. Однако нужно помнить, что иногда встречаются и такие случаи, когда при смешении двух различных веществ температура плавления не только не понижается, но даже повышается. Иллюстрацией одного из примеров этого рода может служить диаграмма состояния, изображенная на рис. 120,*б*.

В системах такого рода оба вещества образуют соединение определенного состава M, температура плавления которого может оказаться выше температуры плавления каждого компонента. В результате получается система из трех компонентов: A, B и соединения состава M, причем диаграмма представляет собой две сомкнутые друг с другом диаграммы типа *а* (рис. 120). Известны и такие вещества, смеси которых при всех соотношениях плавятся без понижения или повышения температуры плавления (рис. 120,*в*). В табл. 51 приведены температуры плавления некоторых из этих веществ и их смесей.

Таким образом, ясно, что отсутствие депрессии температуры плавления смешанной пробы не всегда может являться достоверным доказательством идентичности. Правда, подобные случаи встречаются довольно редко и никоим образом не уменьшают значения этого широко распространенного и весьма удобного способа исследования.

Понижение температуры плавления (или замерзания) какого-либо растворителя пропорционально молярному содержанию

Таблица 51

Смеси веществ, плавящиеся без понижения или повышения температуры плавления

(Смеси из равных количеств компонентов)

Вещество	Темп. пл. в °C	Темп. пл. смеси в °C
Пикрат тиофена	134	134
Пикрат нафталина	151	
Пикрат тиофена	134	140—141
Пикрат тионафтена	149	
Пикрат 1,2,3-триметилнафталина	142,5	142—143
Пикрат 1,2,4-триметилнафталина	147,5	
Пикрат 1,2,3-триметилнафталина	142,5	142—144
Пикрат 1,4,5-триметилнафталина	144,5	
Пикрат 1,4,5-триметилнафталина	144,5	144—146
Пикрат 1,2,4-триметилнафталина	147,5	
Триброммезитилен	223	224—225
Трибромпсевдокумол	229—230	
Тетрабром-*м*-ксилол	247—248	248—250
Тетрабром-*п*-ксилол	248—250	
Тетрабром-*о*-ксилол	258—260	251—253
Тетрабром-*м*-ксилол	247—248	

растворенного в нем любого другого вещества*. Поэтому величина депрессии молярного раствора является постоянной для данного растворителя, независимо от природы растворенного вещества. Эта величина (*K*) носит название *молярного понижения температуры замерзания* или *криоскопической постоянной* растворителя.

Отсюда ясно, что, зная молярное содержание вещества в растворе, наблюдаемую величину понижения температуры замерзания этого раствора и криоскопическую постоянную рас-

* Это правило действительно только при малых концентрациях растворенного вещества и при отсутствии явлений ассоциации и диссоциации молекул (см. ниже).

творителя, можно вычислить молекулярный вес растворенного вещества по уравнению

$$M = K\frac{a\cdot 1000}{A\cdot \Delta t}$$

где M—молекулярный вес;
K—криоскопическая постоянная растворителя;
a—навеска вещества в $г$;
A—вес растворителя в $г$;
Δt—понижение температуры замерзания данного раствора в °C.

Криоскопическим способом определения молекулярного веса обычно широко пользуются в лабораторной практике. Однако необходимо иметь в виду, что при наличии явлений диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества этот способ не дает точных результатов.

В табл. 52 приведены величины криоскопической постоянной наиболее часто применяемых растворителей; среди этих растворителей имеются вещества с относительно высокой температурой плавления, которые часто используют при определении молекулярного веса видоизмененным криоскопическим способом.

Таблица 52

Криоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Уд. вес d_4^{20}	Темп. пл. в °C	Криоскопическая постоянная
Вода	0,998	0,0	1,86
Муравьиная кислота	1,221	8,4	2,77
Уксусная кислота	1,049	16,7	3,90
Бензол	0,879	5,4	5,14
Нитробензол	1,203	5,8	6,9
Нафталин	—	80,1	6,9
Фенол	—	41,0	7,3
Хлорокись фосфора	1,675	1,3	7,7
Фенантрен	—	101,0	12,0
1,2-Дибромэтан	2,180	10,0	12,5
Бромоформ	2,890	9,0	14,4
Циклогексан	0,779	6,4	20,2
Камфора	—	178,4	40,0

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Как уже указывалось выше, температура плавления является специфическим свойством вещества. Зависимость величины температуры плавления от величины междумолекулярных сил сцепления и от характера кристаллической решетки недостаточно

изучена, и до сих пор еще не имеется каких-либо достоверных данных, которые позволили бы установить определенные количественные закономерности, касающиеся зависимости температуры плавления вещества от его строения.

Тем не менее многочисленные эмпирические наблюдения дали возможность вывести ряд правил, имеющих чисто качественный характер и позволяющих с большей или меньшей степенью вероятности делать предположения о некоторых особенностях строения исследуемого вещества по его температуре плавления. Однако исключения из этих правил встречаются отнюдь не редко.

В гомологических рядах алифатических соединений с увеличением молекулярного веса температура плавления вещества повышается, а разность температур плавления у соседних членов ряда постепенно уменьшается. Если рассматривать гомологические ряды алифатических соединений, обладающих молекулярным типом кристаллической решетки, то максимальная температура плавления в таких рядах, повидимому, составляет 130—150°.

Среди изомерных алифатических соединений высшая температура плавления наблюдается, как правило, у изомеров с наиболее разветвленной углеродной цепью, т. е. имеющих самое большое число метильных групп.

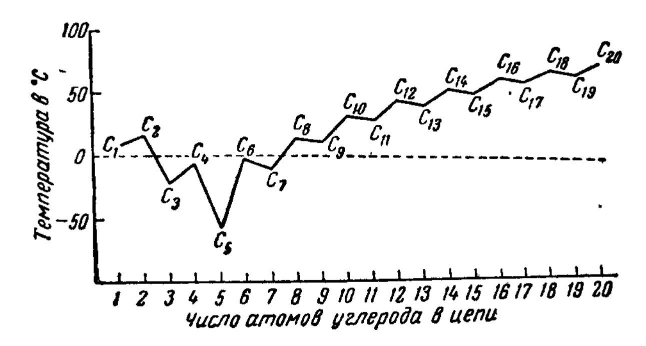


Рис. 121. Изменение температур плавления нормальных алифатических монокарбоновых кислот.

В некоторых гомологических рядах изменение температур плавления с увеличением молекулярного веса имеет своеобразный характер. Так, например, в ряду нормальных алифатических монокарбоновых кислот это изменение графически изображается ломаной кривой (рис. 121), причем члены ряда с нечетным числом углеродных атомов в цепи плавятся ниже, чем их ближайшие

гомологи. Аналогичное явление наблюдается у неразветвленных дикарбоновых кислот (рис. 122), а также и в некоторых других гомологических рядах.

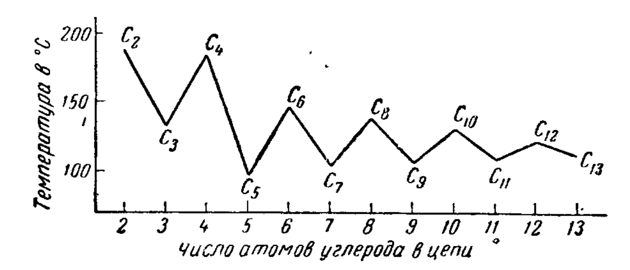


Рис. 122. Изменение температур плавления неразветвленных алифатических дикарбоновых кислот.

НеНасыщенные соединения плавятся обычно при более низкой температуре, чем насыщенные.

Замещение атома водорода в гидроксильной, карбоксильной и аминогруппе на алкильный остаток ведет к понижению температуры плавления, причем введение метильной группы вызывает это понижение в меньшей степени, чем введение других алкильных остатков. Ангидриды и хлорангидриды кислот плавятся ниже, чем соответствующие кислоты, но амиды кислот, как правило, имеют более высокую температуру плавления, чем кислоты.

Замещение атома водорода на атом галоида, гидроксильную, карбоксильную, нитро- или аминогруппу приводит к повышению температуры плавления. При замещении атомом галоида температура плавления повышается соответственно повышению атомного веса галоида: иодзамещенные производные плавятся выше бром- и хлорзамещенных. Нитросоединения имеют более высокую температуру плавления, чем соответствующие галоидные соединения. В ароматическом ряду это правило замещения атома водорода имеет исключения, обусловленные нарушением симметрии молекулы бензола, нафталина и т. п.

Имеется много наблюдений, указывающих на то, что симметрично построенные соединения плавятся выше, чем их изомеры. Так, симметричные дизамещенные производные этана, содержащие этиленовую группировку $—CH_2—CH_2—$, имеют более высокую температуру плавления, чем изомерные им этилиденовые соединения с группой $CH_3—CH<$. Точно так же среди цис- и транс-изомеров последние, имея более симметричную структуру молекулы, плавятся выше. Смешанные триглицериды, имеющие одинаковые ацильные остатки в положениях α и α', обладают более высокой температурой плавления, чем изомерные им соединения (табл. 53).

Таблица 53

Температуры плавления некоторых триглицеридов

Триглицерид	Темп. пл. в °C
α-Капроил-α′, β-дилаурин	32,6
β-Капроил-α, α′-дилаурин	38,8
α-Ацетил-α′, β-дистеарин	55,2
β-Ацетил-α, α′-дистеарин	62,0

В ароматическом ряду из дизамещенных производных бензола наиболее высокой температурой плавления обладают *п*-изомеры (табл. 54), а среди тризамещенных выше других плавятся 1,3,5-производные (табл. 55).

Таблица 54

Температуры плавления некоторых дизамещенных производных бензола

Вещество	Темп. пл. в °C		
	орто	мета	пара
Ксилол	—28	—53	13
Дихлорбензол	—18	—25	53
Диоксибензол	104	116	169
Диаминобензол	104	63	140
Динитробензол	116	90	172
Фторбензойная кислота	120	124	182
Хлорбензойная кислота	140	154	240
Бромбензойная кислота	148	155	251
Нитробензойная кислота	148	141	240

Таблица 55

Температуры плавления некоторых тризамещенных производных бензола

Вещество	Темп. пл. в °C		
	изомер 1, 2, 3	изомер 1, 2, 4	изомер 1, 3, 5
Трихлорбензол	53	17	63
Трибромбензол	87	44	120
Трииодбензол	116	91	184
Триоксибензол	132	140	217

В ряду нафталина α-монозамещенные производные плавятся ниже, чем β-изомеры.

γ-Замещенные производные пиридина плавятся при более высокой температуре, чем β-замещенные, а последние имеют более высокую температуру плавления, чем α-изомеры; исключение в данном случае составляют сложные эфиры соответствующих кислот.

При сравнении свойств ароматических нитросоединений и продуктов их ступенчатого восстановления оказывается, что температура плавления обычно возрастает от нитросоединения через азоксисоединение к азосоединению, а затем падает через гидразосоединение до амина.

Часто наблюдается, что понижение растворимости органических соединений совпадает с повышением температуры их плавления.

ТЕРМОМЕТРЫ

Ртутные термометры, чаще всего применяющиеся в органических лабораториях, бывают двух типов: массивные (палочные) и трубчатые с впаянной шкалой молочного стекла. Последние более точны, так как при наблюдении показываемой ими температуры возможность ошибки вследствие параллакса значительно меньше.

Наряду с обычными термометрами, с различной предельной температурой на шкале и различной степенью точности, желательно иметь в распоряжении набор так называемых укороченных термометров. Очень удобен набор из семи термометров; каждый из таких термометров, имеющих длину около 15 *см*, позволяет измерять температуру в пределах 60—70°, а целый набор— от 0 до 360°. Эти термометры достаточно точны и имеют деления по 0,2°.

Так как ртуть замерзает при —39°, то для измерения более низких температур необходимо применять термометры с другой жидкостью. Чаще всего для этой цели пользуются термометрами, содержащими пентан, толуол или спирт (иногда подкрашенные). Коэффициент расширения этих жидкостей в 6—9 раз больше коэффициента расширения ртути, но недостаток их заключается в том, что они хорошо смачивают стекло, и поэтому такие термометры дают неточные показания при быстром понижении температуры.

Для измерения температуры более высокой, чем 360° (температура кипения ртути 357°), пользуются термопарами или же специальными ртутными термометрами, в которых пространство над ртутью наполнено углекислым газом или азотом под давлением. Такого типа термометры позволяют измерять температуру до 720°; нагревание их следует производить постепенно. Термометры для высоких температур, содержащие вместо ртути сплав натрия с калием или другие легкоплавкие металлы, применяются редко.

В зависимости от способа калибрирования различают термометры полного и неполного, или частичного, погружения. На термометрах частичного погружения нанесена черта, показывающая, насколько они были погружены в зону нагрева при калибрировании. При работе с такими термометрами они должны быть погружены на ту же глубину, и в этом случае введения поправки (см. ниже) не требуется. Однако термометры полного погружения обычно точнее; внесение необходимой поправки к их показаниям легко дает возможность определять истинную температуру. В связи с этим термометры полного погружения имеют значительно более широкое распространение.

Ниболее важной причиной неправильных показаний термометра полного погружения является различие температуры ртути в шарике термометра и в той части капилляра, которая выступает из зоны нагрева. В результате этого наблюдаемая температура оказывается ниже истинной. Наоборот, если измеряемая температура ниже комнатной, то показания термометра (при наличии выступающего столбика ртути) будут слишком высоки.

Поправка на выступающий столбик ртути может быть вычислена по формуле

$$k = \alpha \cdot n(t_1 - t_2)$$

где n—высота выступающего столбика в °С;
t_1—показание термометра;
t_2—температура окружающей среды, измеренная на середине высоты выступающего столбика другим термометром;
α—коэффициент, зависящий от сорта стекла и типа термометра.

Величина α, характеризующая кажущееся объемное расширение ртути в данном сорте стекла, может быть принята равной 0,000168 для палочных термометров и 0,000158 для трубчатых термометров нормального стекла с молочной шкалой.

Для термометров с толуолом, пентаном или спиртом поправку на выступающий столбик вычисляют по той же формуле, причем коэффициент α можно в этих случаях принять равным 0,001.

Вместо вычисления поправок по приведенной формуле для ртутных термометров можно пользоваться табл. 56.

Точность поправок на выступающий столбик находится в пределах ошибки опыта; отклонение от истинной температуры обычно не превышает 0,2° при температуре около 100° и достигает 0,5° при температуре около 300°.

Таблица 56

Поправки на выступающий столбик в ртутных термометрах в °C

°C	$t_1 - t_2$																	
n	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380
20	0,1 0,1	0,2 0,2	0,3 0,3	0,3 0,3	0,4 0,4	0,5 0,4	0,5 0,5	0,6 0,6	0,7 0,6	0,7 0,7	0,8 0,8	0,9 0,8	0,9 0,9	1,0 0,9	1,1 1,0	1,1 1,1	1,2 1,1	1,3 1,2
40	0,3 0,3	0,4 0,4	0,5 0,5	0,7 0,6	0,8 0,8	0,9 0,9	1,1 1,0	1,2 1,1	1,3 1,3	1,5 1,4	1,6 1,5	1,7 1,6	1,9 1,8	2,0 1,9	2,1 2,0	2,3 2,2	2,4 2,3	2,6 2,4
60	0,4 0,4	0,6 0,6	0,8 0,8	1,0 0,9	1,2 1,1	1,4 1,3	1,6 1,5	1,8 1,7	2,0 1,9	2,2 2,1	2,4 2,3	2,6 2,5	2,8 2,7	3,0 2,8	3,2 3,0	3,4 3,2	3,6 3,4	3,8 3,6
80		0,8 0,8	1,1 1,0	1,3 1,3	1,6 1,5	1,9 1,8	2,1 2,0	2,4 2,3	2,7 2,5	3,0 2,8	3,2 3,0	3,5 3,3	3,8 3,5	4,0 3,8	4,3 4,0	4,6 4,3	4,8 4,5	5,1 4,8
100			1,3 1,3	1,7 1,6	2,0 1,9	2,4 2,2	2,7 2,5	3,0 2,8	3,4 3,2	3,7 3,5	4,0 3,8	4,4 4,1	4,7 4,4	5,0 4,7	5,4 5,1	5,7 5,4	6,0 5,7	6,4 6,0
120				2,0 1,9	2,4 2,3	2,8 2,7	3,2 3,0	3,6 3,4	4,0 3,8	4,4 4,2	4,8 4,5	5,2 4,9	5,6 5,3	6,0 5,7	6,4 6,1	6,9 6,4	7,3 6,8	7,7 7,2
140					2,8 2,7	3,3 3,2	3,8 3,5	4,2 4,0	4,7 4,4	5,2 4,9	5,6 5,3	6,1 5,7	6,6 6,2	7,1 6,6	7,5 7,1	8,0 7,5	8,5 8,0	8,9 8,4
160						3,8 3,5	4,3 4,0	4,8 4,5	5,4 5,1	5,9 5,6	6,4 6,1	7,0 6,6	7,5 7,1	8,1 7,6	8,6 8,1	9,1 8,6	9,7 9,1	10,2 9,6
180							4,8 4,5	5,4 5,1	6,0 5,7	6,6 6,3	7,3 6,8	7,9 7,4	8,5 8,0	9,1 8,5	9,7 9,1	10,3 9,7	10,9 10,2	11,5 10,8
200								6,0 5,7	6,7 6,3	7,4 6,9	8,1 7,6	8,7 8,2	9,4 8,8	10,1 9,5	10,7 10,1	11,4 10,7	12,1 11,4	12,8 12,0
220									7,4 6,9	8,1 7,6	8,9 8,3	9,6 9,0	10,3 9,7	11,1 10,4	11,8 11,1	12,6 11,8	13,3 12,5	14,0 13,2
240										8,9 8,3	9,7 9,1	10,5 9,9	11,3 10,6	12,1 11,4	12,9 12,1	13,7 12,9	14,5 13,6	15,3 14,4
260											10,5 9,9	11,4 10,7	12,2 11,5	13,1 12,3	14,0 13,1	14,9 14,0	15,7 14,8	16,6 15,6
280												12,2 11,5	13,2 12,4	14,1 13,3	15,0 14,1	16,0 15,0	16,9 15,9	17,9 16,8
300													14,1 13,3	15,1 14,2	16,1 15,2	17,1 16,1	18,1 17,1	19,1 18,0
320														16,1 15,2	17,2 16,2	18,3 17,2	19,3 18,2	20,4 19,2
340															18,3 17,2	19,4 18,3	20,6 19,3	21,7 20,4
360																20,6 19,3	21,8 20,5	23,0 21,6
380																	23,0 21,6	24,2 22,8
400																		25,5 24,0

Примечание. В каждой клетке: верхние цифры—поправки к палочным термометрам; нижние цифры—поправки к трубчатым термометрам.

При пользовании укороченными термометрами (см. выше) почти всегда можно работать так, чтобы держать столбик ртути при той же температуре, что и шарик термометра. Естественно, что при этом отпадает необходимость внесения указанной поправки.

Ошибки в показаниях термометров, вызванные другими причинами, имеют мало значения и редко принимаются во внимание. Так, в случае слишком тонкого капилляра (например, в термометре Бекмана) уровень ртути в нем устанавливается недостаточно быстро.

Далее, после продолжительного нагревания имеет место незначительное изменение показаний термометра, что связано с так называемым старением стекла; во избежание этого недостатка выпускаемые в настоящее время термометры предварительно подвергаются искусственному старению.

Нередко в работе можно встретиться с явлением возгонки ртути, вследствие чего наблюдается разрыв столбика ртути в капилляре. Это чаще всего происходит в результате продолжительного нагревания при наличии очень короткого столбика ртути. Иногда разрыв столбика ртути в капилляре может быть вызван и механическими причинами, например вследствие удара или сотрясения. В этих случаях лучше всего осторожно нагреть термометр так, чтобы уровень ртути достиг верхнего расширения капилляра, после чего соединить капельки ртути легким потряхиванием и дать термометру медленно охладиться. Рекомендуется также энергично встряхивать термометр, например ударяя рукой, в которой плотно зажат термометр, по другой руке, сжатой в кулак.

При описании свойств полученных соединений следует всегда приводить исправленную температуру. Температура плавления или температура кипения вещества, относительно которой неизвестно, исправлена она или нет, теряет свое значение физико-химической константы. В этом случае при повторении описанного опыта нет никакой уверенности в том, что приведенные в литературе цифровые данные удастся воспроизвести. К сожалению, игнорирование такого элементарного требования, как точность измерения температуры, встречается в литературе очень часто. Следует помнить, что поправка на выступающий столбик ртути может иногда достигать 20°.

Чтобы проверить правильность показаний термометра, удобнее и быстрее всего произвести сравнение его с точным или ранее проверенным термометром. Для этого следует связать вместе оба термометра так, чтобы шарики их находились на одном уровне, опустить эти термометры в прибор для определения температуры плавления и нагревать со скоростью не более 0,1° в минуту. Перед сравнением одновременно отмеченные при помощи лупы

показания обоих термометров следует исправить внесением поправки на выступающий столбик.

В случае отсутствия точного термометра проверка может быть произведена по постоянным точкам температуры кипения (табл. 57) или температуры плавления (табл. 58) некоторых веществ, обычно всегда имеющихся в органической лаборатории. При проверке по температурам кипения всегда нужно принимать во внимание величину атмосферного давления и вводить соответствующую поправку на основании данных последнего столбца табл. 57.

Таблица 57

Температуры кипения некоторых веществ, применяемых для проверки термометров

Вещество	Темп. кип. в °С при 760 *мм*	Изменение темп. кип. в °С на 1 *мм* при 760±10 *мм* давления
Этиловый эфир	34,5	0,036
Ацетон	57,2	0,030
Хлороформ	61,2	0,036
Бензол	80,4	0,043
Вода	100,0	0,037
Толуол	110,5	0,042
Хлорбензол	132,0	0,049
Бромбензол	156,2	0,053
Анилин	184,4	0,051
Ацетофенон	201,5	0,060
Нафталин	218,0	0,058
Бифенил	254,9	0,061
α-Бромнафталин	279,6	0,065
Бензофенон	305,9	0,064
Ртуть	357,0	0,073
Сера	444,6	0,091

Таблица 58

Температуры плавления некоторых веществ, применяемых для проверки термометров

Вещество	Темп. пл. в °С	Вещество	Темп. пл. в °С
Вода	0,0	Фталевый ангидрид	131,6
Салол	41,7	Маннит	166,0
Бензофенон	47,8	Антрацен	216,1
Нафталин	80,1	Карбазол	240,3
Бензойная кислота	122,4	Антрахинон	284,8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ В КАПИЛЛЯРАХ

Определение температуры плавления нагреванием вещества в капилляре имеет много преимуществ: на определение расходуется всего лишь несколько миллиграммов вещества, процесс определения требует немного времени и результат, при соблюдении необходимых условий, получается достаточно точным.

Перед определением температуры плавления рекомендуется проверить отношение вещества к нагреванию, наблюдая за его поведением на кончике шпателя в пламени горелки. При этом можно получить примерное представление о высоте температуры плавления вещества, о наличии или отсутствии разложения и, что особенно важно, о взрывчатых свойствах. Затем вещество необходимо растереть и тщательно высушить, лучше всего в вакуум-эксикаторе.

Капилляр для определения температуры плавления должен быть совершенно чист и сух. При запаивании капилляра не следует вносить в пламя открытый конец капиллярной трубки, а перепаивать трубку острым пламенем на некотором расстоянии от конца, так как иначе пары воды, находящиеся в пламени, могут проникнуть в капилляр. Лучше всего вытягивать капилляры двойной длины, заплавлять их с обоих концов и хранить в таком виде. Перед употреблением такой двойной капилляр нужно разрезать по середине на две части.

Капилляр должен быть тонкостенным, иметь внутренний диаметр $^3/_4$—1 *мм* и длину 60—80 *мм*. Чтобы уплотнить вещество в капилляре, наиболее целесообразно несколько раз бросать капилляр через стеклянную трубку диаметром около 10 *мм* и длиной 40—50 *см*, установленную вертикально на стеклянной пластинке. Уплотнение при помощи тонкого стеклянного стерженька опасно, так как при поломке последнего можно поранить палец. Высота столбика вещества в капилляре должна быть около 2 *мм*.

Для прикрепления капилляра к термометру обычно применяют резиновое колечко (при нагревании до 120—130°) или тонкую проволоку. Также можно приклеивать капилляр к термометру каплей серной кислоты или парафинового масла. Столбик вещества в капилляре должен находиться на уровне середины шарика термометра. В некоторых случаях (см. ниже) капилляр можно и не прикреплять к термометру.

Если для определения температуры плавления капилляр должен быть полностью погружен в жидкость, заплавляют и его верхней конец, предварительно очистив его стеклянной нитью от приставших частиц вещества.

Чистота капилляра имеет весьма существенное значение для получения правильных результатов. Трубки, предназначенные для вытягивания капилляров, должны быть тщательно вымыты хромовой смесью, затем дистиллированной водой и высушены. Наличие в капилляре пыли или следов щелочи, образующихся в результате расстекловывания, нередко приводит к значительному понижению температуры плавления. В особенности это важно для веществ, чувствительных к щелочам, например для альдегидов и кетонов. Отмечалось, что при применении недостаточно чистых капилляров понижение температуры плавления может достигать 10°.

Несколько различающиеся результаты иногда получаются даже при определении температуры плавления в чистых капиллярах, но из разных сортов стекла. Нередко удается получить более высокую температуру плавления, чем указано в литературе для совершенно чистого вещества, если пользоваться тщательно вымытыми и высушенными капиллярами.

В качестве жидкости для прибора чаще всего пользуются концентрированной серной кислотой, которая дает возможность определять температуру плавления до 280—300°. Серная кислота имеет некоторые недостатки. Она гигроскопична, и поэтому ее приходится защищать от влаги воздуха. При попадании пыли или органических веществ серная кислота темнеет; правда, после внесения в нее кристаллика селитры и нагревания она снова становится бесцветной.

Определение температуры плавления в приборах с серной кислотой требует осторожности, так как в случае поломки прибора горячая серная кислота представляет большую опасность. По всем этим причинам концентрированной серной кислоте нередко предпочитают парафиновое масло или другие высококипящие нефтяные погоны. Однако парафиновое масло по сравнению с серной кислотой менее теплопроводно, следствием чего может быть неравномерное нагревание прибора. Кроме того, потемневшее масло не может быть так легко обесцвечено, как серная кислота.

При работе с веществом, плавящимся выше 300°, нельзя применять масло, которое довольно быстро темнеет при таком сильном нагревании, а также и серную кислоту (температура кипения чистой концентрированной серной кислоты 338°; серная кислота, содержащая воду, закипает при более низкой температуре). В этом случае целесообразно пользоваться смесью 54,5% азотнокислого калия и 45,5% азотнокислого натрия, которая плавится при 218° и допускает нагревание до 600°. Также можно применять для этой цели смесь 49,9% азотнокислого калия, 31,5% азотнокислого кальция и 18,6% азотнокислого натрия, имеющую темп. пл. 175°.

Для определения температуры плавления предложено много приборов различной конструкции. В приборах, где термометр с капилляром погружены непосредственно в нагреваемую извне жидкость, необходимо, во избежание неравномерного повышения температуры, постоянное перемешивание. Однако применение для этой цели различного рода мешалок нежелательно, особенно в приборах, содержащих серную кислоту, так как при этом не исключена возможность поломки прибора. Поэтому для перемешивания предпочтительнее использовать принцип естественной циркуляции обогреваемой жидкости.

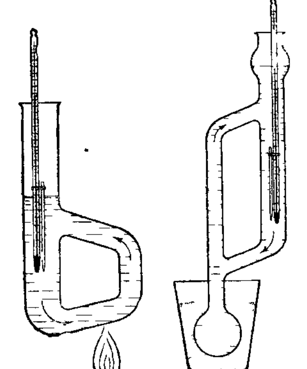


Рис. 123. Приборы для определения температуры плавления с естественной циркуляцией жидкости.

Один из наиболее часто применяющихся приборов этого типа изображен на рис. 123 (слева). Нижнюю часть боковой дуги этого прибора обогревают пламенем или же пользуются электрообогревом. Всю дугу желательно изолировать асбестом. В результате естественной циркуляции жидкость в широкой вертикальной трубке движется сверху вниз. Шарик термометра должен находиться на середине расстояния между верхней и нижней ветвями боковой дуги. По тому же принципу построен прибор видоизмененной конструкции (рис. 123, справа), позволяющий определять температуру плавления при полном погружении термометра, вследствие чего нет необходимости в поправке на выступающий столбик ртути; в этом случае капилляр должен быть заплавлен с обоих концов.

Прибор того же типа, но с боковыми наклонными трубками *2* для капилляров (рис. 124), дает возможность вносить капилляр с веществом в жидкость, уже нагретую до определенной температуры, а также заменять капилляры без предварительного охлаждения прибора. Чтобы запаянный конец капилляра находился

рядом с шариком термометра *3*, на уровне последнего находится поддерживающее стеклянное кольцо *5*. Это кольцо припаяно к вертикальной трубке, которая имеет боковое отверстие *4* под пробкой и открыта вне прибора для выравнивания давления при нагревании и охлаждении.

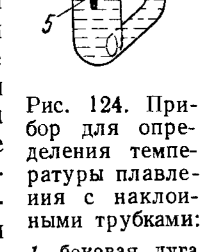


Рис. 124. Прибор для определения температуры плавления с наклонными трубками:

1—боковая дуга для нагревания жидкости, *2*—наклонные трубки для внесения капилляров; *3*—термометр; *4*—отверстие в трубке для выравнивания давления, *5*—поддерживающее стеклянное кольцо.

Более других распространены в органических лабораториях приборы с двойными стенками. Внешний сосуд обычно наполняют серной кислотой или другой жидкостью, а внутренний оставляют пустым или же наполняют той же жидкостью. На рис. 125 изображен один из наиболее удобных приборов этого типа. Длинногорлая колба имеет резервуар диаметром 65 *мм*. В горло колбы длиной 200 *мм* и диаметром 28 *мм* впаяна длинная пробирка диаметром 15 *мм*; расстояние между нижним концом пробирки и дном колбы равно 17 *мм*. Для соединения с атмосферой служит короткая отводная трубка, к которой на шлифе присоединена изогнутая хлоркальциевая трубка. Уровень серной кислоты в приборе должен находиться примерно на середине высоты горла колбы. При нагревании уровень серной кислоты будет повышаться в известной мере соответственно повышению уровня ртути в капилляре термометра, вследствие чего в ряде случаев при определении температуры плавления можно обойтись без введения поправки на выступающий столбик ртути. Однако при такой конструкции прибора заполненная серной кислотой часть его имеет очень большую поверхность теплоотдачи, из-за чего трудно достигнуть температуры, превышающей 250°.

Для определения относительно высокой температуры плавления можно пользоваться аналогичным прибором, но не содержащим жидкости. Таким образом, термометр и капилляр помещаются в двойной воздушной бане. В этом случае целесообразно, чтобы прибор имел боковые трубки для внесения капилляров (рис. 126).

Наблюдение за поведением вещества в капилляре желательно производить с помощью лупы, увеличивающей в 5—10 раз. Описаны оптические приборы для наблюдения за плавлением вещества, в которых одновременно с изображением капилляра проектируется изображение шкалы термометра с мениском ртути. Совмещение этих двух изображений в одном поле зрения достигается применением раздвижного перископа с регулировочным винтом.

Описанные выше приборы имеют некоторые общие для них всех недостатки: появление паров и опасность вскипания жидкости при сильном нагревании, а также возможность поломки стеклянного прибора. Этих недостатков лишены металлические блоки для определения температуры плавления в капиллярах.

Обычно блоки изготовляются из меди ввиду ее высокой теплопроводности. Система каналов в виде буквы Т позволяет рассматривать капилляр как в проходящем, так и в отраженном свете, для чего за отверстием канала должен находиться источник

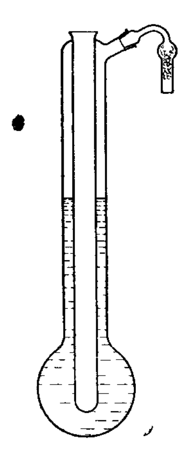


Рис. 125. Прибор с двойными стенками для определения температуры плавления.

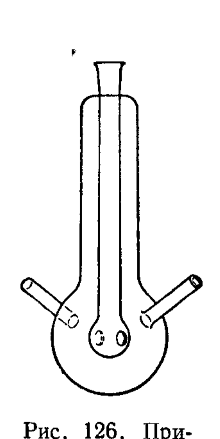


Рис. 126. Прибор для определения температуры плавления с двойной воздушной баней и боковыми трубками для виесения капилляров.

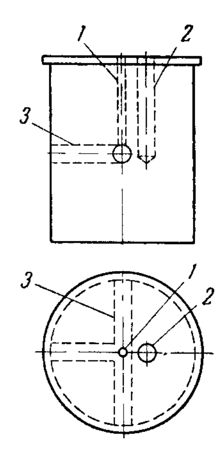


Рис. 127. Медный блок для определения температуры плавления:

1 — отверстие для капилляра; *2*—отверстие для термометра; *3*—отверстие для наблюдения.

света. Выходные отверстия этих каналов закрыты слюдой во избежание движения воздуха в них. На рис. 127 приведена схема такого блока простой конструкции. В медном цилиндре высотой 52—70 *мм* и диаметром 38—50 *мм* имеется несколько отверстий, расположенных, как показано на рисунке. Центральное отверстие *1* диаметром 1,5—2 *мм* для капилляра соединено с системой каналов *3* диаметром около 3 *мм* для наблюдения. Отверстие *2* диаметром 6—8 *мм* для термометра расположено по возможности близко к отверстию для капилляра.

Блок другого типа (рис. 128) имеет центральный вертикальный канал *2* диаметром 10 *мм*, закрытый втулкой *3* с довольно узким отверстием, через которое может пройти один лишь термо-

метр. К втулке на стерженьке присоединена поддерживающая пластинка *4*. Термометр с капилляром устанавливают на поддерживающей пластинке, после чего ее вместе с втулкой помещают

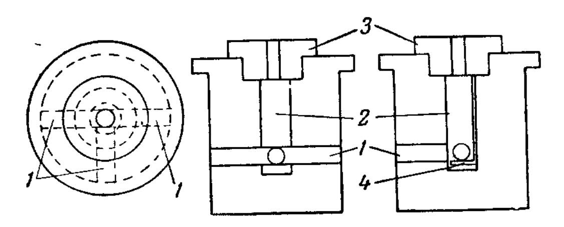


Рис. 128. Медный блок для определения температуры плавления с поддерживающей пластикой:

1—отверстия для наблюдения; *2*—канал для термометра с капилляром; *3*—втулка; *4*—поддерживающая пластинка.

в блок. Под пластинкой остается небольшое воздушное пространство, что позволяет поддерживать более равномерную температуру.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НА НАГРЕВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Определение температуры плавления взрывчатых веществ в капиллярах весьма нежелательно. Известны случаи, когда взрыв в капилляре приводил к поломке всего прибора. Поэтому, если есть основание предполагать наличие у испытуемого вещества взрывчатых свойств, всегда следует предварительно проверить его поведение при нагревании на кончике шпателя в пламени горелки. Определение температуры плавления таких веществ необходимо производить на открытой поверхности.

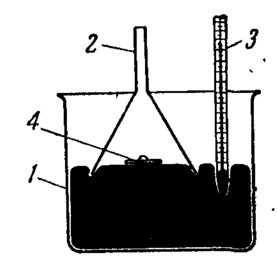


Рис. 129. Определение температуры плавления взрывчатых веществ иа поверхности ртути:

1—стакан с ртутью; *2*—воронка стеклянная; *3*—термометр; *4*—покровное стекло.

Для этого рекомендуется поместить несколько миллиграммов вещества на покровное стекло, плавающее на поверхности ртути, и покрыть его часовым стеклом или тонкостенной воронкой, как показано на рис. 129. Однако такой прием нежелателен в тех случаях, когда необходимо нагревание выше 150—180°; при этом давление паров ртути начинает резко возрастать.

Удобно пользоваться так называемым блоком Макена (рис. 130). Этот прибор состоит из медного или латунного мас-

сивного тела, на верхней поверхности которого имеются лунки диаметром около 3 *мм*. Блок нагревают снизу рядом небольших горелок. Термометр помещается в горизонтальном канале, находящемся на 3 *мм* ниже поверхности блока.

Сначала в одной из лунок приблизительно определяют температуру плавления вещества, после чего устанавливают термометр так, чтобы столбик ртути при температуре плавления лишь незначительно выступал из отверстия канала, а вещество помещают в лунку, ближайшую к шарику термометра. Таким образом к найденной температуре можно не вводить поправки на выступающий столбик. Недостатками такого блока являются трудность регулирования равномерного подъема температуры, значительная теплоотдача с поверхности, где находятся лунки с веществом, и затруднения при определении температуры плавления легко возгоняющихся веществ. Два последних недостатка могут быть в известной степени устранены, если лунку с веществом покрыть покровным стеклом.

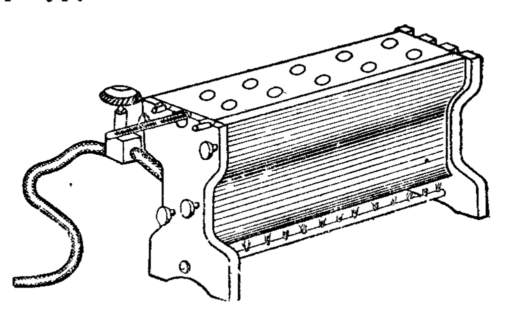


Рис. 130. «Блок Макена».

Как уже указывалось выше, найденная температура плавления легко разлагающихся веществ зависит главным образом от продолжительности и скорости нагревания вещества до его плавления. Естественно, что наиболее точные результаты могут быть получены при максимальном сокращении отрезка времени между началом нагревания вещества и его плавлением. Этому требованию в значительной степени удовлетворяет блок для определения температуры мгновенного плавления (рис. 131).

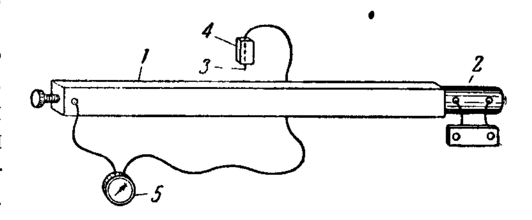


Рис. 131. Блок для определения температуры мгновенного плавления:

1—медный брусок; *2*—конец бруска, нагреваемый электрическим током; *3*—константановая проволока; *4*—изоляция; *5*—гальванометр.

Главная часть прибора представляет собой брусок *1* из чистой меди общей длиной 610 *мм*. Часть бруска длиной 530 *мм* имеет квадратное сечение 25×25 *мм*; конец бруска *2* (круглого сечения) длиной 80 *мм* и диаметром 20 *мм* нагревают при помощи электри-

ческого тока. Эта часть бруска обернута асбестом, поверх которого намотана нихромовая лента; сверху нихромовая спираль покрыта изоляцией. В зависимости от интенсивности обогрева, регулируемого реостатом или соответствующим сопротивлением, можно установить между более горячим и более холодным концами бруска такую разность температур, чтобы искомая температура плавления находилась в этом интервале.

Для определения температуры в любом месте медного бруска достаточно прижать к этой точке конец константановой проволоки, при контакте которой с медным бруском получается термопара, очень удобная для измерения температуры до 400°. Когда брусок нагрет до желаемой температуры, на его верхнюю плоскость помещают тончайшим слоем тщательно растертое в порошок вещество, которое тотчас же плавится на той части бруска, температура которой выше температуры плавления вещества. Граница, разделяющая расплавленное вещество от нерасплавленного, обычно очень резка. К этой линии разделения прикасаются константановой проволокой и отмечают показания гальванометра. Небольшой практики достаточно, чтобы научиться наносить на блок вещество в виде едва заметного слоя порошка, причем целесообразно использовать только ту часть бруска, где можно ожидать нужную температуру. Длительного нагревания при температуре выше 275—300° следует избегать, чтобы не вызвать поверхностного окисления и образования пленки окиси меди. Очень тонкая пленка окиси меди не мешает определению, если константановую проволоку несколько сильнее прижимать к поверхности блока.

При применении блока для определения температуры мгновенного плавления получаются постоянные и очень точные результаты. Для многих веществ, плавящихся с разложением, температура плавления, установленная на таком блоке, оказывается значительно выше, чем при определении в капиллярах (табл. 59).

Таблица 59

Температуры плавления некоторых веществ, определенные в капиллярах и на блоке для мгновенного плавления

Вещество	Темп. пл. в °C	
	в запаянных капиллярах	на блоке
Фталевая кислота	191 (разл.)	228
Барбитуровая кислота	240 (разл.)	250
Глицин	232 (разл.)	297
Фумаровая кислота	287 (разл.)	297
п-Аминосалициловая кислота	149—151 (разл.)	240

Столь большое различие в температурах плавления еще раз показывает, что для веществ, плавящихся с разложением, температура плавления, особенно без точного описания условий ее определения, не может являться достаточно точной характеристикой.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

При определении температуры плавления разлагающихся веществ в капиллярах следует вносить капилляр в прибор, заранее нагретый на 8—15° ниже предполагаемой температуры плавления. Если температура плавления вещества неизвестна, то ее сначала определяют ориентировочно без применения мер предосторожности. Многие разлагающиеся вещества устойчивее при нагревании под давлением, и поэтому определение температуры их плавления лучше производить в запаянных капиллярах.

Применение запаянных капилляров иногда также оказывается необходимым при испытании легко возгоняющихся веществ. В этом случае следует полностью погружать запаянный капилляр в жидкость, которой наполнен прибор.

Гигроскопические вещества легко поглощают влагу из воздуха уже в процессе наполнения капилляра. Поэтому наполненный таким веществом капилляр необходимо предварительно тщательно высушить, например, в вакуум-эксикаторе при нагревании, после чего немедленно заплавить и лишь тогда определять температуру плавления.

Температуру плавления веществ, чувствительных к действию воздуха при нагревании, следует определять в вакууме или в атмосфере инертного газа. Для этого вытянутый из более широкой трубки капилляр запаивают с одного конца, но не отрезают от трубки, затем вводят в него вещество, эвакуируют и переплавляют капиллярную трубку в вакууме. Также можно после эвакуирования впустить в систему инертный газ и лишь тогда заплавить другой конец капилляра.

В случае веществ, замерзающих при температуре ниже комнатной, капилляр с жидким веществом вместе с термометром охлаждают так, чтобы вещество закристаллизовалось. Затем термометр с капилляром переносят в охлажденный до той же температуры дюаровский сосуд, стенки которого не посеребрены. По удалении источника охлаждения температура внутри сосуда поднимается достаточно медленно и равномерно.

Определение температуры плавления сильно окрашенных веществ часто бывает затруднительно, так как трудно наблюдать процесс расплавления и образования мениска в капилляре. Для этого рекомендуется применять капилляр особой конструкции (рис. 132,*4*). На стеклянной трубке делают перетяжку, конец трубки вытягивают в капилляр, который сгибают, как показано

на рисунке. В устье капилляра вносят вещество, нагревают его до расплавления и дают остыть; в результате этого образуется пробка, отделяющая широкую часть трубки от капиллярной. Для герметизации этой пробки на нее со стороны широкой части трубки наносят каплю ртути, после чего запаивают трубку в месте перетяжки. Полученный таким образом резервуар при определении температуры плавления должен быть погружен в зону нагрева. При плавлении капля вещества будет выброшена в капилляр силой давления воздуха, нагреваемого в резервуаре. Естественно, что этот способ применим только по отношению к веществам, плавящимся без разложения.

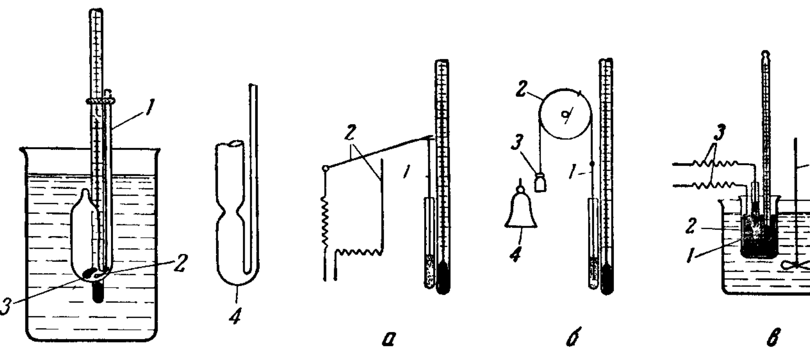


Рис. 132. Определеие температуры плавления сильно окрашенных веществ:

1—капилляр; *2*—вещество; *3*—ртуть; *4*—капилляр до наполнения и запаивания широкой трубки.

Рис. 133. Приборы для автоматического определения температуры плавления:

а—с погружением стержня в расплавленное вещество: *1*—стержень; *2*—контакты; *б*—с выдергиванием стержня из расплавленного вещества: *1*—стержень; *2*—блок; *3*—груз; *4*—колокольчик; *в*—с замыканием тока при расплавлении вещества: *1*—платиновая проволока, покрытая слоем вещества: *2*—ртуть; *3*—проводники; *4*—мешалка.

Некоторые вещества невозможно растереть в сыпучий порошок, и внесение их на дно запаянного капилляра бывает затруднительно. В этом случае можно рекомендовать применение открытых с обоих концов капилляров внутренним диаметром не более 0,75 *мм*. Один конец такого капилляра набивают веществом на высоту 2—3 *мм* и определяют температуру плавления в приборе с пустой внутренней трубкой. Также описано много других специальных приемов, имеющих значение в технике анализа жиров, восков, мазей и т. п.

Существует очень много способов автоматического определения температуры плавления; здесь описываются лишь наиболее простые по выполнению и не требующие особо сложной аппаратуры.

На схеме, изображенной на рис. 133,*а*, показано применение стеклянной нити или платиновой проволоки, которая под дей-

ствием тяжести погружается в вещество в момент его плавления, что и вызывает замыкание тока; последний включает сигнальное приспособление, например звонок, и одновременно выключает обогрев прибора. Такая конструкция особенно удобна для определения температуры плавления веществ, частично разлагающихся и сильно темнеющих при нагревании.

На рис. 133,*б* показана схема прибора, основанного на том же принципе, но движение стержня происходит в противоположном направлении. На нижнем конце стержня *1* (стеклянной нити или проволоки) имеется шарик, который вплавлен в вещество, находящееся в капилляре. Верхний конец проволоки соединен с нитью, перекинутой через блок *2* и оканчивающейся грузом *3*. В момент плавления стержень освобождается и груз ударяется о край колокольчика *4*.

Очень удобен прибор, изображенный на рис. 133,*в*. В один конец узкой стеклянной трубки впаивают тонкую платиновую проволоку так, чтобы конец ее выступал снаружи на 3 *мм*. Погружением в предварительно расплавленное вещество проволоку *1* покрывают слоем жидкости, которая закристаллизовывается при охлаждении. Подготовленную таким образом проволоку вместе с термометром и другим платиновым контактом помещают в пробирку, наполненную ртутью, которая в свою очередь находится в бане с какой-либо другой жидкостью. При плавлении вещества ток замыкается и включает сигнал.

Несмотря на автоматическое выключение обогрева прибора и применение в этих случаях максимальных термометров, температуру, при которой включился сигнал, следует отмечать немедленно, так как всякий прибор обладает известной тепловой инерцией и повышение температуры наблюдается еще некоторое время после прекращения нагревания.

КРИВЫЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Наиболее точные результаты, характеризующие чистоту вещества и температуру его плавления, можно получать при изучении так называемых кривых кристаллизации или кривых плавления. Такие кривые представляют собой графическое изображение процесса кристаллизации или плавления и выражают изменение температуры вещества во времени при строго постоянной скорости потери или приобретения тепла.

При кристаллизации расплавленного вещества кривая имеет определенную форму, что связано с выделением скрытой теплоты кристаллизации. Вначале, вследствие некоторого переохлаждения, температура падает ниже температуры кристаллизации, затем поднимается и, пока идет процесс кристаллизации, сохраняет почти постоянную величину, что выражается на кривой

соответствующей ступенью или площадкой (рис. 134). Чем чище вещество, тем выше уровень площадки по оси ординат и тем меньше угол наклона ее к горизонтали. Поэтому, если вещество чисто, то это сразу обнаруживается по характеру кривой, и отпадает необходимость в повторной очистке для подтверждения неизменяемости температуры плавления.

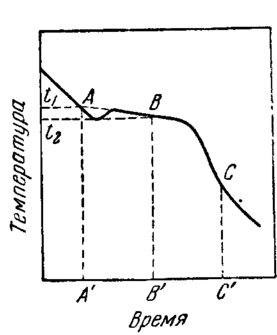


Рис. 134. Кривая кристаллизации.

Анализ кривых кристаллизации позволяет устанавливать не только точную температуру плавления чистого вещества, но и степень его чистоты. Нужно помнить, что для получения совершенно правильной кривой опыт следует повторять несколько раз во избежание возможных ошибок. Продолжительность всего процесса кристаллизации может быть выражена отрезком $A'C'$ (рис. 134); при измерении этого отрезка необходимо учитывать длительность переохлаждения и трудность установления точки C, так как в этом месте кривая обычно не имеет резкого перегиба. Если изучаемый расплав представляет собой истинный раствор, то в течение полупериода кристаллизации, выражаемого отрезком $A'B'$ и отвечающего изменению температуры от t_1 до t_2, в твердую фазу превратится половина всего взятого количества чистого вещества, и следовательно, жидкая фаза в точке B будет содержать в 2 раза больше примеси, чем в точке A. Отсюда следует, что разность температур между t_1 и t_2 должна быть равна разности между температурой плавления чистого вещества t и t_1. Поэтому

$$t = t_1 + (t_1 - t_2)$$

Далее, зная криоскопическую постоянную (K) чистого вещества, получаем:

$$n = \frac{(t - t_1)\cdot w}{K\cdot 1000}$$

где n—число молей примеси в навеске w, выраженной в граммах.

При соблюдении всех условий, необходимых для медленного и равномерного изменения температуры, а также для своевременного начала кристаллизации, обычно получаются очень точные результаты.

В ряде случаев анализ кривой позволяет четко установить особенности процесса кристаллизации таких веществ, которые имеют двойные и тройные температуры плавления, т. е. образуют разные кристаллические формы.

Совершенно такие же результаты могут быть получены и при анализе кривых плавления. Однако, как правило, точность в дан-

ном случае меньше, так как в начальный период расплавления нельзя обеспечить перемешивания системы и практически невозможно достигнуть равновесия между твердой и жидкой фазами, вследствие чего нарушается правильное течение процесса.

Недостаток определения температуры плавления путем анализа кривых кристаллизации или кривых плавления состоит главным образом в том, что для него требуется значительно большее количество вещества, чем при определении в капиллярах.

Важнейшим условием получения точных результатов при определении температуры плавления этим способом является достаточно медленное и равномерное изменение температуры вещества; скорость охлаждения не должна превышать 0,4—0,8° в минуту, что особенно важно для вязких жидкостей, обладающих, как правило, плохой теплопроводностью.

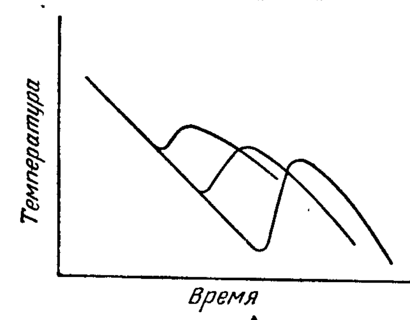


Рис. 135. Кривые, характеризующие различную степень переохлаждения.

Перед началом кристаллизации полезно незначительное переохлаждение, так как в этом случае кристаллы быстро образуются во всей массе жидкости и не происходит нежелательного образования кристаллической корки на стенках пробирки. С другой стороны, необходимо избегать слишком сильного переохлаждения, в результате которого падение температуры жидкости может быть настолько большим, что при последующем ее повышении она может не достигнуть уровня истинной температуры кристаллизации, а полученная кривая не будет иметь характерной площадки. Влияние степени переохлаждения на последующий подъем температуры показано на рис. 135.

Если жидкость легко переохлаждается, то необходимо своевременно внести затравку или же вызвать кристаллизацию путем перемешивания или создания вибрации стенок пробирки или термометра. Для этого удобно использовать молоточек электрического звонка или мешалку с укрепленным на ней куском картона. Такой прием также весьма полезен и в конце определения, когда жидкость загустевает и применение мешалки в пробирке становится уже невозможным, причем возникает возможность нарушения состояния равновесия и, вследствие этого, искажения формы кривой.

Точки для получения кривых кристаллизации удобно определять, пользуясь прибором, изображенным на рис. 136. Он состоит из небольшого дюаровского сосуда *1* с непосеребренными стенками, в котором находится широкая трубка *2* из жаростойкого стекла, обмотанная снаружи нагревательной нихромовой проволокой. В этой трубке помещается тонкостенная пробирка *4* с образцом вещества и термометром. Для определения достаточно 0,5 *г* вещества. Перемешивание осуществляется при помощи петлеобразной мешалки вертикального действия или непосредственно термометром. Сначала вещество расплавляют, после чего дают ему медленно охладиться. Если излучение тепла слишком велико и падение температуры происходит слишком быстро, то можно включить слабый электрообогрев, регулируя силу тока реостатом.

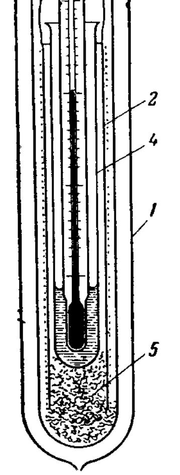


Рис. 136. Прибор с внутренним электрообогревом для определения скорости охлаждения.

1—дюаровский сосуд; *2*—трубка из жаростойкого стекла; *3*—нихромовая проволока; *4*—тонкостенная пробирка с веществом и термометром; *5*—вата.

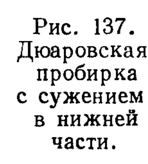


Рис. 137. Дюаровская пробирка с сужением в нижней части.

Также можно производить определение непосредственно в специальной дюаровской пробирке, суженной в нижней части (рис. 137), в которую и помещают вещество. Для равномерного изменения температуры такую пробирку помещают в большую баню с мешалкой и регулируемым обогревом.

Скорость падения температуры также можно регулировать изменением теплопроводности стенок сосуда. Для этого применяют пробирку с двойными стенками, между которыми может быть создана при помощи вакуум-насоса любая степень разрежения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948, стр. 71.
А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 9.
Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ Укр., 1935, стр. 54.
Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 27.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 39.
В. М. Кравченко, Температура плавления органических кристаллов, ЖПХ, 19, 1241 (1946).
J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 773, 859.

ГЛАВА X

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Температура кипения, т. е. та температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, зависит от молекулярного веса и строения жидкого вещества, от сил притяжения молекул жидкости друг к другу и от состава жидкости, если она не представляет собой чистого вещества. Поэтому для индивидуальных веществ температура кипения является весьма важной константой, характеризующей их чистоту и идентичность.

При определении температуры кипения в парах всегда требуется некоторое время для установления теплового равновесия. Ртуть в термометре не сразу достигает постоянного уровня, и, кроме того, вначале пары вещества, конденсируясь на термометре, охлаждают последний. Поэтому при перегонке первые капли всегда отгоняются при более низкой температуре. Наоборот, к концу перегонки, когда в колбе остается немного жидкости, часто имеют место перегревы и температура кипения оказывается слишком высокой.

В случае смеси жидкостей фракция, первоначально кипевшая в определенном температурном интервале, при вторичной перегонке будет кипеть при несколько иной температуре, так как состав пара, образующегося при кипении жидкой смеси, всегда закономерно связан с составом кипящей жидкости (стр. 115).

Температуру кипения можно определять как в паровой, так и в жидкой фазе. Для чистых веществ определение температуры кипения в парах дает более точные результаты, так как температура пара практически не зависит от незначительных колебаний температуры внутри жидкости, неизбежных при ее непосредственном нагревании. Действительно, в нижних слоях жидкость всегда несколько перегрета, так как находится под дополнительным гидравлическим давлением. При адиабатическом расширении незначительно перегретого пара происходят поглощение тепла и понижение температуры; наоборот, при охлаждении пар частично конденсируется в жидкость, в результате чего выделяется тепло и имеет место соответствующее повышение температуры.

Во избежание сильных перегревов, при определении температуры кипения необходимо применять для нагревания бани и поддерживать равномерное и непрерывное кипение жидкости. Для этого обычно пользуются различными вспомогательными средствами, вызывающими образование центров кипения в нагреваемой жидкости: запаянными с одного конца капиллярами, кусочками пористой глины, платиновой сетки, платиновой фольги и т. п. С той же целью можно пропускать в жидкость через тонкий капилляр ток сухого инертного газа или воздуха или же пользоваться резервуарами для кипячения, в дно которых вплавлены кварцевый песок, платиновая проволока и т. п. В противном случае при перегревах происходят внезапные толчки, следствием которых могут быть не только сжатие пара и повышение его температуры, но и непосредственное соприкосновение перегретой жидкости с шариком термометра; при сильных толчках возможна поломка прибора.

Кроме того, необходимо следить, чтобы та часть прибора, которая находится выше уровня жидкости и в процессе определения заполнена паром, не приходила в прямое соприкосновение с источником тепла, так как при этом перегревы пара почти неизбежны. Поэтому колбу для кипячения не следует погружать в баню глубже, чем до уровня налитой в нее жидкости. Важно также, чтобы отводная трубка для пара была достаточно широкой.

Хотя охлаждение пара обычно оказывает менее вредное влияние, чем перегрев, но все же рекомендуется заполняемую паром часть прибора изолировать войлоком или асбестом или же каким-либо другим способом воспрепятствовать излишнему излучению тепла.

В приборе, изображенном на рис. 138, можно определять температуру кипения как при перегонке, так и при применении обратного холодильника. В последнем случае нужно лишь повернуть холодильник на шлифе на 180°. В том виде, как он показан на рисунке, прибор служит для определения температуры пара; чтобы определить температуру кипения в жидкой фазе, нужно опустить термометр так, чтобы шарик его находился примерно на 5 *мм* ниже уровня жидкости.

Если исследуемое вещество является чистым, то более точные результаты получаются при определении температуры пара или же, что практически равноценно, температуры жидкой фазы, нагреваемой до кипения пропусканием в нее пара той же кипящей жидкости. Для этой цели служит простой прибор (рис. 139), который состоит из широкогорлой колбы *1* высотой 22 *см* и диаметром горла 4 *см*, в которую на пробке вставлена пробирка *2* длиной 20 *см* и диаметром 2,7 *см*. В верхней части пробирки имеется отводная трубка для пара, а примерно на середине высоты в нее впаяна загнутая вниз трубка, доходящая почти до дна пробирки.

В начале определения пар конденсируется в пробирке *2* и образовавшаяся в ней жидкость вскоре нагревается до температуры кипения. Постоянная температура устанавливается через 5—10 мин., причем точность определения, при условии равномерного спокойного кипения жидкости во внешнем сосуде, достигает 0,001° (при применении термометра Бекмана).

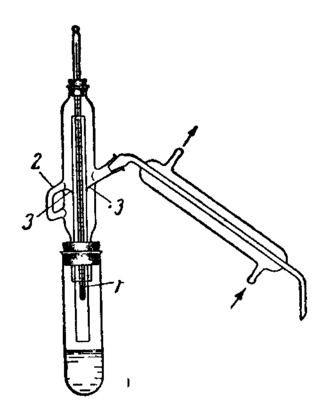


Рис. 138. Прибор для определения температуры кипения при перегонке и нагревании с обратным холодильником:

1—термометр; *2*—трубка для стекания конденсата; *3*—кольцевая перегородка.

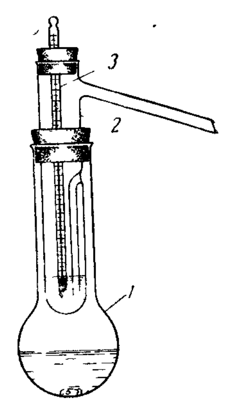


Рис. 139. Прибор для определения температуры кипения в парах:

1—колба; *2*—пробирка с впаянной трубкой и отводом; *3*—термометр.

Тот же принцип осуществляется и в обыкновенном приборе для перегонки, хотя и не в столь совершенной степени. Вещество, конденсирующееся на термометре, покрывает шарик термометра тонким слоем жидкости, которая нагревается окружающим ее паром, причем вся система достигает состояния теплового равновесия.

При определении температуры кипящей жидкости наиболее точные результаты получаются в том случае, если термометр обогревается кипящей жидкостью, выбрасываемой на него вместе с парами. Для этого пользуются так называемыми эбулиоскопами.

В приборе, изображенном на рис. 140, *а*, нагреванию подвергается грушевидный сосуд, доверху заполненный испытуемой жидкостью. Образующиеся при кипении пары выбрасываются вместе с жидкостью через вертикальную трубку с внутренним диаметром 7 *мм* на окруженную стеклянной спиралью гильзу, в которую помещают термометр. Конденсат, стекающий в грушевидный сосуд из обратного холодильника, проходит через счетчик капель, который служит для установления желаемой скорости

парообразования. Незначительное изменение скорости парообразования почти не влияет на температуру в гильзе. Такое изменение характеризуется скоростью стекания капель в счетчике, которая может колебаться в некотором интервале. Поэтому определение температуры кипения должно вестись при таком режиме, когда число стекающих капель будет средним в этом интервале. Если температура кипения жидкости не выше 110—120°, то гильзу для термометра наполняют ртутью. При измерении более высокой температуры ртуть заменяют минеральным маслом.

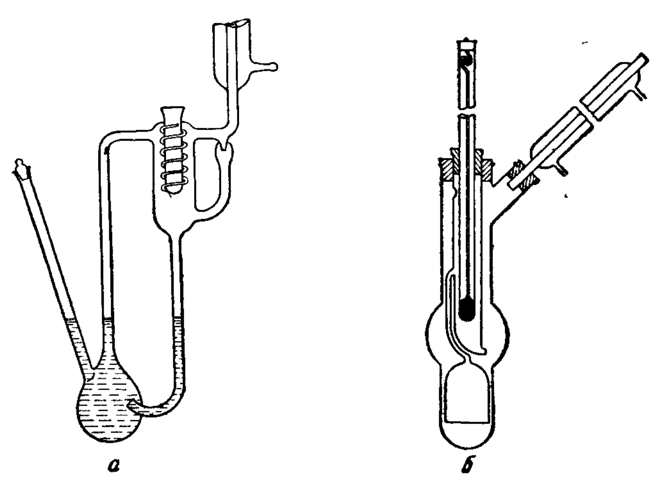


Рис. 140. Различные типы эбулиоскопов:

а—с гильзой для термометра; *б*—с термометром в приборе.

Эбулиоскоп другой конструкции (рис. 140,*б*) также дает хорошие результаты при определении температуры кипения. Прибор действует по тому же принципу. При кипении жидкость, находящаяся во внешнем сосуде, выбрасывается вместе с паром на шарик термометра, помещенного в специальной пробирке, имеющей отверстие внизу для стекания жидкости и отверстие вверху для выхода пара.

При определении температуры кипения в вакууме необходимо еще строже соблюдать все меры предосторожности, принимаемые против возможного перегрева. В вакууме пар особенно чувствителен к перегреву, так как чем больше разрежение, тем меньше количество вещества, находящегося в единице объема. Для равномерного кипения в вакууме обычно применяют тонкий капилляр, погруженный в жидкость и соединенный другим концом с воздухом. Диаметр нижнего отверстия капилляра должен быть таков, чтобы из него через холодную жидкость шла ровная цепочка

пузырьков размером не более булавочной головки. Нагревание сосуда следует осуществлять только при помощи нагревательной бани, причем уровень кипящей жидкости не должен быть ниже уровня жидкости в бане. Целесообразно тщательно изолировать всю часть прибора, заполняемую при кипении паром.

Об определении истинной температуры кипения в вакууме см. гл. VII (стр. 134).

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Температура кипения в значительной мере зависит от давления и прямо пропорциональна логарифму величины давления. Отсюда следует, что при изменении давления на 1 *мм* рт. ст. температура кипения жидкости в вакууме повышается или понижается намного больше, чем при атмосферном давлении. Так, при давлении, близком к 760 *мм*, изменение температуры кипения, отвечающее изменению давления на 1 *мм*, составляет примерно 0,03—0,06° (см. табл. 57, стр. 193). При остаточном давлении 4 *мм* эта величина возрастает до 4—5°, а при изменении давления от 1 до 0,001 *мм* температура кипения понижается приблизительно на 100—150° (см. табл. 38, стр. 132).

Хотя кривые, характеризующие изменение температуры кипения различных веществ от давления, в общем похожи друг на друга, но все же тождественных кривых практически не существует. Они отличаются не только по температуре кипения при одном и том же давлении, но в известной степени и своей формой, которая в значительной мере определяется способностью молекул вещества к ассоциации. У полярных сильно ассоциированных жидкостей, к которым относятся вода, спирты, кислоты и т. п., скорость возрастания давления пара при повышении температуры больше, чем у малополярных жидкостей (табл. 60).

Таблица 60

Давление пара бензола и этилового спирта при различных температурах

Вещество	Давление пара в *мм* рт. ст.		
	при 0°	при 70°	при 100°
Бензол	25,54	575	1344
Этиловый спирт	12,24	575	1692

Возможность предварительного вычисления предполагаемой температуры кипения при любом заданном давлеиии имеет большое практическое значение, например при выборе укороченного термометра, условий будущей перегонки или опыта и т. п. С достаточной степенью точности такое вычисление может быть произведено, если известна температура кипения исследуемого вещества при другом давлении, а также температура кипения какой-либо другой жидкости при обоих давлениях.

Так, для веществ A и B:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B} + C(t - t_1)$$

где T_A и T'_A—абсолютные температуры кипения вещества A при обоих давлениях;
T_B и T'_B—соответствующие температуры кипения вещества B;
t и t_1—температуры кипения одного из веществ при обоих давлениях;
C—коэффициент пропорциональности.

В том случае, если A и B относятся к какому-нибудь одному классу органических соединений, то C равно нулю и уравнение принимает вид:

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{T'_A}{T'_B}$$

откуда следует, что отношение абсолютных температур кипения обоих веществ друг к другу при любом давлении есть величина постоянная для данного класса соединений. Действительно, практика показывает, что вычисленные по этому способу температуры кипения довольно точно совпадают с найденными. В случае же химически разнородных веществ коэффициент C можно легко установить, зная соответствующие температуры кипения этих или близких к ним по строению веществ. При этом ошибка обычно не превышает 1—2°.

Нередко в литературе приводится температура кипения какого-либо вещества при атмосферном давлении, но не указывается точная величина этого давления в миллиметрах ртутного столба. В результате при повторении опыта возможны расхождения между опубликованной и найденной температурами кипения, поскольку колебания атмосферного давления могут быть довольно значительны в зависимости от различия географических и метеорологических условий. Поэтому необходимо, приводя в описании температуру кипения при атмосферном давлении, либо указывать точную величину этого давления во время опыта, либо вносить поправку для приведения к температуре кипения при 760 *мм*. Если отклонение от 760 *мм* не превышает 30 *мм*, то такая поправка может быть вычислена с достаточной степенью точности по уравнению

$$n = k \cdot (760 - P) \cdot (273 + t)$$

где n—поправка в °С;
P—наблюдаемое давление;
t—температура кипения при 760 *мм*, ориентировочно вычисленная предварительно, исходя из наблюдаемой температуры кипения с введением грубой поправки, равной 0,04° на 1 *мм*;
k—коэффициент, величина которого изменяется в незначительных пределах в зависимости от природы исследуемого вещества (табл. 61).

Таблица 61

Значения коэффициента k для вычисления поправки к температуре кипения при 760 ± 30 *мм*

Вещество	k	Вещество	k
Этиловый спирт	0,000096	Фталевый ангидрид	0,000119
н-Пропиловый спирт	0,000096	Фенол	0,000119
Вода	0,000100	Бромнафталин	0,000119
н-Амиловый спирт	0,000101	Нафталин	0,000121
Антрацен	0,000110	Бензол	0,000122
Трифенилметан	0,000110	Хлорбензол	0,000122
Бензофенон	0,000111	Бромбензол	0,000123
Метиловый эфир щавелевой кислоты	0,000111	*м*-Ксилол	0,000124
Анилин	0,000113	Дифенилметан	0,000125
Антрахинон	0,000115	Метиловый эфир салициловой кислоты	0,000125
Ацетон	0,000117	Сероуглерод	0,000129
Дибромэтан	0,000118		

Для установления поправки следует найти в таблице исследуемое или близкое к нему по строению вещество и использовать при вычислении соответствующий коэффициент.

Для получения сравнимых величин при определении температуры кипения в вакууме также удобно приводить температуру кипения к какому-либо одному определенному давлению. Так, чтобы вычислить температуру кипения при 15 *мм* остаточного давления, исходя из температуры, найденной при давлении, отклоняющемся от 15 *мм* не более чем на 4—5 *мм*, можно воспользоваться уравнением, аналогичным приведенному выше:

$$n = k(15 - P) \cdot (273 + t)$$

Значения коэффициента k для данного случая приведены в табл. 62.

Таблица 62

Значения коэффициента k для вычисления поправки к температуре кипения при 15 ± 5 *мм*

Тип соединения	k	Тип соединения	k
Углеводороды, простые эфиры, окиси, горчичные масла, тиофенолы, сульфиды, нитрилы, хлорангидриды кислот	0,00419	Сложные эфиры, амины	0,00397
Кетоны	0,00401	Альдегиды	0,00392
		Фенолы	0,00372
		Кислоты	0,00357
		Спирты	0,00346

Обычно ошибка при таком пересчете не превышает 0,4°, хотя нередки и бо́льшие отклонения. При пересчете необходимо следить за тем, чтобы условия перегонки в вакууме всегда были достаточно одинаковыми. Скорость перегонки не должна превышать 1 капли в секунду. Горло колбы для перегонки должно иметь диаметр не менее 20 *мм*; диаметр отводной трубки не должен быть меньше 7 *мм*.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ

Если при перегонке температура кипящей жидкости не изменяется и в то же время не отличается от температуры пара (при отсутствии перегревов), то это свидетельствует о чистоте вещества, за исключением случаев перегонки постояннокипящих смесей (стр. 162). При наличии нелетучей или менее летучей примеси температура кипящей жидкости выше, чем температура пара, и применение соответствующего прибора позволяет легко определить величину такого отклонения. Целесообразно для этой цели пользоваться так называемыми дифференциальными эбулиоскопами (рис. 141).

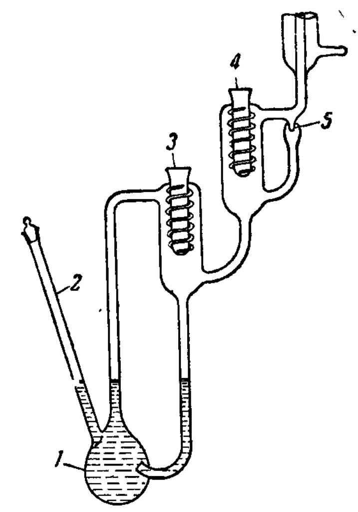


Рис. 141. Дифференциальный эбулиоскоп:

1—грушевидный сосуд для кипячения; *2*—трубка для внесения жидкости или растворяемого вещества; *3*—гильза для термометра при определении температуры кипящей жидкости; *4*—гильза для термометра при определении температуры пара; *5*—счетчик капель.

Этот прибор, похожий по своей конструкции на эбулиоскоп, изображенный на рис. 140,*а*, имеет две последовательно расположенные гильзы для термометров. Термометр,

помещенный в первой гильзе 3, показывает температуру кипящей жидкости, а термометр в гильзе 4—температуру пара этой жидкости во время кипения. Счетчик капель 5 служит для регулирования интенсивности кипячения. Как правило, вещество можно считать совершенно чистым, если различие в показаниях обоих термометров менее 0,04°. Впрочем, в зависимости от природы примеси встречаются и заметные отклонения от этого правила.

Повышение температуры кипения раствора какого-либо нелетучего вещества в определенном растворителе, так же как и понижение температуры замерзания (стр. 182), прямо пропорционально молярному содержанию растворенного вещества, независимо от его химических свойств, если только при этом не происходит ассоциации или диссоциации молекул. На этом основан эбулиоскопический способ определения молекулярного веса, вычисляемого по уравнению

$$M = K\frac{a \cdot 1000}{A \cdot \Delta t}$$

где M—молекулярный вес;
a—навеска вещества в г;
A—вес растворителя в г;
Δt—повышение температуры кипения в °C;
K—величина молярного повышения температуры кипения или эбулиоскопическая постоянная растворителя.

В табл. 63 приведены величины эбулиоскопической постоянной некоторых растворителей, применяемых для определения молекулярного веса по этому способу.

В любом приборе, применяемом для определения молекулярного веса, некоторое количество чистого растворителя находится во время кипения на стенках в виде конденсата. В связи с этим при вычислении всегда следует вводить поправку, величину которой предварительно устанавливают в контрольном опыте с каким-либо известным веществом.

На основании того же закона о пропорциональной зависимости между повышением температуры кипения и молярным содержанием растворенного вещества можно в ряде случаев легко установить степень чистоты исследуемого твердого вещества. Для этого применяют растворитель, обладающий относительно слабой растворяющей способностью, в таком количестве, чтобы при кипении всегда оставался избыток нерастворившегося вещества в осадке. Сначала определяют температуру кипения чистого растворителя; затем прибавляют исследуемое вещество и устанавливают повышение температуры кипения, являющееся следствием растворения как чистого вещества, так и содержащейся в нем примеси. Растворитель удаляют декантацией или отсасыванием, к осадку прибавляют такое же количество свежего растворителя и снова определяют температуру кипения.

Таблица 63

Эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей

Вещество	Темп. кип. в °C	d_4^{20}	Эбулиоскопическая постоянная
Вода	100,0	0,998	0,516
Метиловый спирт	64,7	0,793	0,88
Этиловый спирт	78,3	0,789	1,17
Ацетон	57,2	0,792	1,71
Этиловый эфир	34,5	0,713	2,14
Метилацетат	57,0	0,928	2,15
Сероуглерод	46,3	1,263	2,34
Бензол	80,4	0,879	2,61
н-Гексан	68,9	0,660	2,75
Этилацетат	77,1	0,901	2,79
Циклогексан	80,8	0,779	2,79
Уксусная кислота	118,0	1,049	3,07
Толуол	110,5	0,866	3,33
Анилин	184,4	1,022	3,52
Хлороформ	61,2	1,486	3,88
Четыреххлористый углерод	76,8	1,594	4,90
Нитробензол	210,6	1,203	5,27
Бромбензол	156,2	1,490	6,26
Дибромэтан	131,6	2,180	6,43

Если вся примесь извлечена при первом кипячении, то повышение температуры кипения будет меньшим (соответственно растворимости одного лишь чистого вещества), а в третий раз будет наблюдаться такая же температура кипения, как и при втором кипячении. Если же примесь полностью не извлекается при первом кипячении, то операцию повторяют до прекращения понижения температуры кипения.

Содержание примеси может быть вычислено по уравнению

$$n = \frac{\Delta t \cdot A}{K \cdot 1000}$$

где n—число молей примеси в данной навеске вещества;
Δt—разность между темнературами кипения при первом и последнем кипячениях;
A—вес растворителя в г;
K—эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Зная природу содержащейся в веществе примеси, нетрудно вычислить степень чистоты вещества и в весовых процентах. Особенно удобно пользоваться этим способом в случае исследования твердых веществ, разлагающихся при более сильном нагревании (вследствие чего оказывается невозможным установить степень их чистоты по температуре плавления или замерзания), а также в качестве контрольного приема при очистке веществ путем постепенного извлечения примесей.

Этот же принцип может быть с успехом использован и для установления идентичности твердого вещества. Определяют температуру кипения насыщенного раствора известного вещества и затем добавляют к смеси исследуемое вещество. Если при этом температура кипения жидкости не повышается, то оба вещества идентичны. В противном случае вещества различны. Следует, однако, помнить, что при таком определении оба вещества должны растворяться в данном растворителе при кипении последнего в такой степени, чтобы повышение температуры кипения было достаточно заметным.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Температура кипения в большей степени зависит от строения вещества, чем температура плавления. Практические наблюдения привели к выявлению некоторых закономерностей, которые хотя и не во всех случаях действительны, но тем не менее могут быть использованы для предварительного суждения о возможной температуре кипения вновь синтезированного вещества.

Известно, что в гомологических рядах как алифатических, так и ароматических соединений при введении в молекулу одной группы —CH_2— температура кипения повышается примерно на 19—21°.

Замещение атома водорода в молекуле ведет к следующим изменениям температуры кипения:

Заместитель	F	Cl	Br	J	OH
Повышение температуры в °C	20—60	~60	80—85	105—115	~100

Фенолы и соответствующие им по строению ароматические амины имеют, как правило, довольно близкие температуры кипения.

Температура кипения смешанных ангидридов кислот часто может быть вычислена сложением температур кипения кислот, принимавших участие в образовании ангидрида, с последующим вычитанием 100—120°.

Для алифатических углеводородов и кислот температуры кипения насыщенных соединений и соединений соответствующего

строения, но содержащих одну двойную связь, обычно мало отличаются друг от друга, тогда как введение тройной связи, как правило, повышает температуру кипения на 19—20°.

Изомерные соединения также кипят, как правило, при различной температуре. В алифатическом ряду нормальные соединения обладают наиболее высокой температурой кипения, и чем больше разветвлена цепь углеродных атомов, тем ниже температура кипения. В ароматическом ряду выше других кипят орто-изомеры.

Были предложены различные эмпирические формулы, позволяющие с достаточной точностью вычислять температуру кипения вещества при атмосферном давлении на основании его состава и строения. Эти формулы основаны на аддитивности молекулярных объемов органических соединений при температуре кипения, вычисляемых исходя из атомных объемов элементов, входящих в состав этих соединений. Удобен способ вычисления температуры кипения, основанный на применении уравнения

$$\lg T = \frac{B - 8\sqrt{M}}{M}$$

где T—абсолютная температура кипения;
M—молекулярный вес;
B—сумма эмпирически установленных атомных и групповых инкрементов (табл. 64).

Таблица 64

Атомные и групповые инкременты для вычисления температуры кипения

Атом или группировка атомов	Инкремент	Атом или группировка атомов	Инкремент
Водород	10,9	Сера (S^{VI})	76,0
Углерод	23,2	Сера (S^{II})	105,3
Азот	39,7	Мышьяк (As^{III})	222,0
Кислород	51,0	Двойная связь	16,1
Фтор	68,0	Тройная связь	33,0
Хлор	121,0	3-членный цикл	16,0
Бром	255,0	4-, 5- или 6-членный цикл	17,7
Иод	398,0	7-, 8- или 9-членный цикл	18,5

В случае соединений с конденсированными циклами принимается во внимание величина инкремента для каждого цикла в отдельности. В соединениях, содержащих карбонильную группу, двойная связь между углеродом и кислородом характеризуется тем же числовым значением, что и в олефинах.

Более тонкие различия в строении трудно установить при помощи этого способа. Так, в зависимости от положения двойной

или тройной связи в цепи, могут иметь место некоторые отклонения от приведенных в таблице величин, но эти отклонения не всегда постоянны. Кроме того, для некоторых групп органических соединений при вычислении суммы атомных и групповых инкрементов *B* нередко приходится вводить следующие поправки:

Для алифатических кетонов . . .	—2,9
» ароматических кетонов . .	+1,4
» жирноароматических кетонов	+2,5
» аминов	+1,0—2,0

Естественно, что наиболее точные результаты вычисления температуры кипения получаются для таких соединений, молекулы которых мало ассоциированны. Температуры кипения сильно ассоциированных соединений, например, кислот, спиртов и т. п., дают значительные отклонения от вычисленных величин и не могут быть найдены по этому способу.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 53.
Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ Укр., 1935, стр. 73, 219.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. III, Издат. ин. лит., 1950, стр. 111.
А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, Издат. ин. лит., т. I, 1950, стр. 58.
J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 826.

ГЛАВА XI

АДСОРБЦИЯ

Практические приемы, использующие явление адсорбции, издавна широко применялись в практике лабораторных работ, в частности для обесцвечивания и очистки жидкостей и растворов. В дальнейшем большое развитие получили адсорбционные способы высушивания и очистки газов, а также способы хроматографического исследования и разделения веществ, явившиеся результатом блестящих работ М. С. Цвета.

Под адсорбцией понимается процесс поглощения растворенного, жидкого или газообразного вещества сильно развитой поверхностью адсорбента. Многие из описываемых ниже процессов основаны на сочетании чисто адсорбционных явлений с другими физическими и даже химическими явлениями, но тем не менее все они относятся к одной группе и рассматриваются совместно. Более общее понятие—сорбция, включает в себя как адсорбцию, характеризующуюся накоплением молекул адсорбируемого вещества на поверхности сорбента, так и абсорбцию, связанную с растворением или диффузией вещества в массу поглотителя.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА АДСОРБЕНТА, СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЯ И АДСОРБИРУЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Эффективность адсорбции зависит от многих факторов, которые необходимо всегда принимать во внимание. Механическое перенесение условий того или иного адсорбционного процесса с одного объекта на другой, без учета специфических требований, предъявляемых в каждом конкретном случае, часто приводит к частичной или полной неудаче. Следует критически относиться к выбору адсорбента, растворителя и к предполагаемым условиям проведения опыта.

Адсорбенты разделяют прежде всего на два главных типа:

1. Гидрофобные, или неполярные адсорбенты, лучше всего поглощающие растворенное вещество из полярных растворителей, особенно из водных растворов. Типичным примером такого рода адсорбентов является активированный уголь.

2. Гидрофильные, или полярные адсорбенты, которые дают лучший результат при применении неполярных или малополяр-

ных растворителей. К этой группе относятся, например, силикагель, окись алюминия*, активные глины.

С другой стороны, адсорбенты могут быть нейтральными или же обладать основными или кислотными свойствами. К числу нейтральных адсорбентов следует отнести углекислый кальций, сернокислый магний, сахарозу. Основными адсорбентами являются окись алюминия, окись магния, окись кальция; кислотными—силикагель, алюмосиликаты (активные глины). Однако следует отметить, что окись алюминия и некоторые активные глины скорее амфотерны, поскольку они после обработки кислотами или щелочами легко приобретают другие свойства.

Естественно, что вещества, образующие водные растворы с различной величиной pH, по разному поглощаются основными и кислотными адсорбентами. В табл. 65 приведены данные о степени поглощения некоторых веществ 1 *г* полярного адсорбента из 50 *мл* 0,01 *M* водного раствора, выраженные в процентах от исходного содержания вещества в растворе.

Как видно из таблицы, наиболее резкое различие отмечается в случае кислых или щелочных растворов. Нейтральные вещества поглощаются примерно одинаково как основными, так и кислотными адсорбентами. Однако наблюдаются и исключения, связанные с особой специфичностью процесса адсорбции, например адсорбция кофеина на активной глине.

При выборе условий опыта также следует принимать во внимание степень активности адсорбента и его емкость, определяемые в основном величиной поверхности, отнесенной к единице веса или объема, и ее характером. В случае полярного адсорбента увеличение влажности обычно ведет к понижению активности. Не всегда нужно применять наиболее активный адсорбент. Иногда необходимо не только адсорбировать какое-либо вещество из смеси или из раствора, но в дальнейшем и извлечь его из отработанного поглотителя; слишком высокая степень активности последнего может создать значительные трудности при достижении этой цели. При использовании адсорбции для удаления ненужной примеси применение слишком активного адсорбента или слишком большого количества его может иметь следствием потерю некоторого количества очищаемого вещества.

Как уже указывалось, растворитель следует выбирать в зависимости от свойств адсорбента. Так, если имеется раствор малополярного вещества в высокополярном растворителе, например в воде или спирте, то применение силикагеля или окиси алюминия будет мало эффективным, поскольку сам растворитель будет легче адсорбироваться, чем растворенное в нем вещество. Ясно, что в таких условиях следует пользоваться неполярным адсорбентом, например активированным углем. Отсюда видно, что правильный выбор растворителя имеет при адсорбции первостепенное значение, зачастую более существенное, чем тот или иной сорт или же та или иная активность адсорбента.

Поскольку полярность растворителя в известной степени соответствует величине его диэлектрической постоянной, интересно сравнить эту последнюю с адсорбционной способностью адсорбента по отношению к веществу, поглощаемому из различных растворителей. Так, в табл. 66 приведены величины (выраженные в процентах от количества взятого вещества), характеризующие адсорбцию олеиновой кислоты из 3 *мл* 0,1%-ного раствора одним миллилитром полярного адсорбента.

* Применяемая в качестве адсорбента окись алюминия на самом деле не отвечает по своему составу формуле Al_2O_3, а представляет собой частично дегидратированный гидрат окиси алюминия.

Таблица 65

Степень поглощения (в %) некоторых веществ из водных растворов полярными адсорбентами

Вещество	pH 0,01 *M* раствора	Адсорбент		
		окись алюминия	силикагель	активная глина (фуллерова земля)
Пиперидин	11,4	5,7	95	74
Никотин	10,6	1,5	87	44
Аргинин	9,5	1,2	72	31
Хинолин	8,6	2,0	47	71
Аденин	8,4	2,0	10,6	21
Кофеин	7,8	0,5	11,2	87
Бетаин	7,5	0,0	5,5	5,1
Креатин	7,2	1,3	4,7	7,4
Ацетанилид	7,2	1,8	2,4	3,0
Мочевина	7,1	2,9	1,9	5,0
Ацетамид	7,1	3,7	1,1	5,4
Глюкоза	7,1	1,0	0,7	0
Глицин	6,1	3,0	0,7	0
Сукцинимид	6,0	0,5	0,7	0,5
Аспарагин	5,4	11,0	0,7	0
Глутаминовая кислота	3,2	74	0,6	0
Аспарагиновая »	3,1	84	0	0

Таблица 66

Адсорбция олеиновой кислоты (в %) из различных растворителей на полярных адсорбентах

Растворитель	Диэлектрическая постоянная растворителя	Адсорбент	
		алюмосиликат	силикагель
Метиловый спирт	31,0	0	0
Этиловый »	26,0	32	0
н-Пропиловый спирт	22,0	44	0
Ацетон	21,0	47	0
Этилацетат	6,1	72	0
Этиловый эфир	4,3	81	0
Хлороформ	5,2	89	70
Бензол	2,29	98	88
Толуол	2,37	98	90
Четыреххлористый углерод	2,24	99	98
Циклогексан	2,0	100	100
Петролейный эфир	1,8	100	100

Как видно из таблицы, с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя возрастает степень адсорбции полярным адсорбентом.

Следует отметить, что точное совпадение этого правила с действительностью не всегда имеет место. Иногда наблюдаются заметные отклонения, так как несомненно, что связь между адсорбционной способностью адсорбента и свойствами растворителя на самом деле является более сложной.

Аналогичная зависимость между диэлектрической постоянной растворителя и степенью адсорбции наблюдается и при применении активированного угля.

Было найдено, что адсорбционная способность угля по отношению к растворенному веществу падает в соответствии со следующим рядом применяемых растворителей:

$$\text{вода} > \text{этиловый спирт} > \text{метиловый спирт} >$$
$$> \text{этилацетат} > \text{ацетон} > \text{хлороформ}$$

Впрочем диэлектрическая постоянная метилового спирта больше, чем этилового спирта, а диэлектрическая постоянная ацетона больше, чем этилацетата.

Нередко при адсорбции из раствора пользуются эмпирическим правилом, которое гласит: чем хуже растворимость, тем лучше адсорбция. Данное правило, однако, едва ли может быть положено в основу рассуждений при выборе условий опыта, так как при этом совершенно не учитываются такие обстоятельства, как полярность и другие специфические свойства адсорбента, растворителя и адсорбируемого вещества. Действительно, факты, противоречащие этому правилу, встречаются очень часто.

Поскольку в ряде случаев наблюдается плохая адсорбция растворенного вещества, так как растворитель адсорбируется в первую очередь, ясно, что при наличии смеси веществ преимущественное поглощение одного из компонентов будет зависеть от описанных выше закономерностей.

Известно, что способность адсорбироваться возрастает с увеличением числа двойных и тройных, особенно сопряженных связей в молекуле, с углублением окраски вещества, с увеличением молекулярного веса и с увеличением полярности молекулы (при применении полярных адсорбентов).

В последнем случае значение различных полярных групп уменьшается примерно в следующей последовательности:

$$COOH > OH,\ NH_2,\ SH > CO,\ CHO,\ COOR > Cl,\ Br,\ J$$

Из смеси углеводородов ароматические соединения легче поглощаются как полярными, так и неполярными адсорбентами. В алифатическом ряду адсорбируемость возрастает с увеличением длины углеродной цепи; так, например, отмечено, что кислоты с разветвленной цепью адсорбируются хуже, чем нормальные. Из ароматических соединений лучше других адсорбируются полициклические углеводороды; увеличение числа конденсированных циклов благоприятствует адсорбции, поэтому по своей способности адсорбироваться ароматические углеводороды могут быть расположены в следующий ряд:

$$\text{бензол} < \text{нафталин} < \text{антрацен} < \text{нафтацен}$$

Другие наблюдавшиеся закономерности носят более частный характер.

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ И ОЧИСТКА ЖИДКОСТЕЙ

Для обесцвечивания окрашенных жидкостей и для удаления примесей чаще всего применяют различные сорта активированного угля. Раньше наиболее активным считался кровяной, костяной и косточковый уголь. В настоящее время имеются многие сорта специально активированного древесного угля, которые не уступают в этом отношении лучшим образцам животного и косточкового угля, поскольку активность угля в основном зависит от его пористости.

Прежде чем приступать к обесцвечиванию при помощи того или иного поглотителя, следует установить, не обладает ли само подвергаемое очистке вещество собственной, присущей ему окраской. Далее желательно, чтобы удаляемая примесь не представляла собой соединения с малым молекулярным весом, так как подобные вещества адсорбируются хуже; красящие вещества и смолы, часто встречающиеся в виде примеси к нечистым, полученным при проведении опыта, веществам, как правило, обладают относительно большим молекулярным весом, вследствие чего поглощаются адсорбентом в первую очередь. Отсюда ясно, почему применение адсорбентов для обесцвечивания и очистки жидкостей получило такое широкое применение.

Практически уголь адсорбирует в той или иной степени все вещества. Поэтому применение слишком большого количества адсорбента может привести не только к удалению нежелательной примеси, но и к потере вещества, подвергаемого очистке. Если удаление примеси в данных условиях удается плохо, то следует прежде всего попробовать другой растворитель.

Большое значение имеет pH среды, из которой производится адсорбция. Так, метиленовый синий лучше извлекается из щелочного водного раствора, а бензазурин—из кислого. Влияние pH раствора на адсорбируемость бензазурина костяным углем из водного 0,08%-ного раствора видно из табл. 67.

Таблица 67

Адсорбция бензазурина углем из водного раствора при различных pH

pH раствора	Адсорбировалось в % от взятого количества	pH раствора	Адсорбировалось в % от взятого количества
1,49	95,7	7,77	16,7
2,18	69,0	8,13	17,4
3,57	23,1	8,25	16,7
5,43	17,4	10,80	5,8
6,56	17,4		

Амфотерные вещества адсорбируются лучше всего при pH от 3 до 6. В случае неэлектролитов изменение pH среды не оказывает влияния на адсорбцию.

Спирты иногда вызывают пептизацию угля, в результате чего образуется буроватый коллоидный раствор, который не задерживается фильтром. Поэтому при работе со спиртовыми растворами всегда следует предварительно проверить, можно ли применять уголь для их обесцвечивания или очистки.

Активированный уголь, хранящийся в обычных условиях, всегда содержит довольно много влаги. В тех случаях, когда присутствие влаги должно быть исключено, уголь следует предварительно высушить, лучше всего в вакууме. Хороший результат получается при добавлении к углю ксилола и отгонке воды с ксилолом в виде азеотропной смеси. Если вредно присутствие воздуха, то сосуд с углем предварительно эвакуируют, а затем в систему вводят инертный газ, например азот или водород. Также можно кипятить уголь с соответствующим растворителем до полного удаления воздуха.

Кроме активированного угля, в качестве обесцвечивающих средств нередко служат различные активные глины, силикагель, окись алюминия и т. п.

Обычно для обесцвечивания раствор непродолжительное время нагревают с адсорбентом, после чего фильтруют. Того же результата можно достигнуть и без нагревания, оставив смесь при комнатной температуре примерно на сутки.

Следует помнить, что нельзя добавлять уголь к нагретым до кипения жидкостям во избежание выброса вследствие бурного выделения адсорбированного на угле воздуха.

ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические способы исследования и разделения веществ наиболее широкое распространение получили за последние годы, хотя хроматография была открыта М. С. Цветом еще в 1903 г.

Применение хроматографии особенно важно для разделения веществ, близких по своему составу и свойствам и имеющихся в распоряжении экспериментатора в очень малом количестве. Во многих случаях, например при разделении некоторых природных веществ, в особенности природных красителей, стеринов, аминокислот и т. п., хроматография является практически единственным пригодным способом. При этом оказывается возможным выделить вещества, содержащиеся в смеси в ничтожно малом количестве. Так, при хроматографическом разделении каротинов удалось изолировать γ-каротин, содержавшийся в исходной смеси в количестве около 0,1%.

Принцип хроматографии заключается в том, что при пропускании какого-либо раствора или смеси жидких веществ через высокую и сравнительно узкую колонку, наполненную адсорбентом, вещества поглощаются, в зависимости от степени их адсорбируемости, в определенной последовательности.

Полученную хроматограмму «проявляют», для чего через колонку пропускают некоторое количество растворителя, обычно того же, в котором растворено исследуемое вещество. При этом на столбике адсорбента образуются горизонтальные зоны

определенной высоты, перемещающиеся вниз, вдоль колонки, по пути движения проявляющейся жидкости со скоростью, которая зависит от способности данного вещества адсорбироваться находящимся в колонке адсорбентом. Поскольку это свойство у разных веществ, как правило, различно, то зоны более или менее четко отделяются друг от друга.

В случае окрашенных веществ и бесцветного адсорбента зоны и их перемещение видны на колонке. Если же визуально оказывается невозможным определить положение зон на столбике адсорбента, то нередко использование ультрафиолетовых лучей позволяет обойти это затруднение, так как многие вещества, особенно сложные природные вещества, флуоресцируют в ультрафиолетовом свете. При этом желательно пользоваться колонкой из кварцевого или другого специального стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи.

Если имеют дело с бесцветными и нефлуоресцирующими веществами, то иногда применяют флуоресцирующие адсорбенты. Для этого к обыкновенному адсорбенту добавляют какое-либо неорганическое вещество, флуоресцирующее в ультрафиолетовом свете, например сернистый цинк, или же небольшое количество органического флуоресцирующего красителя, не снижающего активности адсорбента и не извлекающегося в условиях опыта. В этом случае образующиеся на колонке зоны соответственно изменяют первоначальную интенсивность флуоресценции адсорбента.

Для выделения веществ из проявленной хроматограммы применяют различные приемы. Можно разрезать столбик адсорбента на части вместе с колонкой (или, что удобнее, предварительно вытолкнув его из колонки) по установленным тем или иным путем границам полученных зон и из каждого отрезка извлечь (элюировать) вещество подходящим растворителем, лучше при нагревании. Если границы зон установить не удается, то столбик разрезают на несколько равных частей и фракции, выделенные из отдельных отрезков, в случае необходимости вторично хроматографируют. Иногда границы зон можно обнаружить на вытолкнутом из колонки столбике при помощи соответствующего индикатора.

Другой прием выделения веществ заключается в постепенном извлечении (элюировании) путем последовательного промывания колонки растворителями (или смесями растворителей) со все возрастающей растворяющей способностью или с соответственно изменяющейся степенью полярности. Такой способ можно рассматривать как продолжающееся проявление хроматограммы до вывода отдельных зон ее за пределы столбика адсорбента. Выходящий из колонки раствор собирают отдельными фракциями и исследуют. Нередко в качестве предварительного исследования используют определение показателя преломления вытекающей из колонки жидкости.

В лабораторных условиях для хроматографирования обычно пользуются простым прибором, изображенным на рис. 142. Колонкой служит стеклянная трубка, суженная в нижней части. Размеры трубки устанавливают в зависимости от условий опыта и от предъявляемых требований; одно из обычных соотношений между диаметром и высотой столбика адсорбента равно примерно 1:20, но это соотношение нередко варьируют в довольно значительных пределах. Во всяком случае трубка не должна быть слишком широкой, так как при этом уменьшается четкость разделения зон при проявлении хроматограммы.

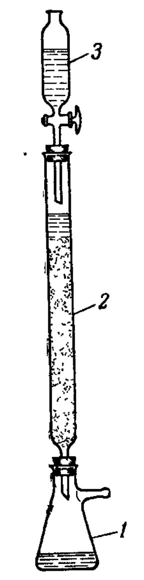


Рис. 142. Лабораторный прибор для хроматографирования:

1—приемник; 2—стеклянная трубка; 3—капельная воронка.

Для равномерного фильтрования по всему сечению колонки и получения резко разграниченных зон также необходимо, чтобы частицы адсорбента и распределение его в столбике были достаточно однородными. Для этого следует тщательно просеять измельченный адсорбент и вносить его в колонку либо в сухом виде при постоянном легком утрамбовывании стеклянной палочкой, либо в виде суспензии в том же растворителе, в котором будет производиться хроматографирование.

Чтобы прибавляемый раствор не размывал верхнего слоя столбика адсорбента, можно покрыть его кружком фильтровальной бумаги, перфорированной фарфоровой пластинкой или слоем какой-либо инертной крупнозернистой соли, а во время работы прибавлять раствор с такой скоростью, чтобы над столбиком всегда оставался небольшой слой жидкости. Иногда применяют слабое отсасывание.

В органической химии чаще всего пользуются следующими видами хроматографического исследования:

1) адсорбционная хроматография;
2) распределительная хроматография;
3) ионообменная хроматография.

Однако нередко при хроматографировании одновременно происходят явления, характерные для двух или даже для всех трех указанных типов.

Адсорбционная хроматография основана на различной адсорбируемости компонентов исследуемой смеси на данном адсорбенте. Вещества, содержащиеся в смеси, образуют определенный адсорбционный ряд, в котором каждое вещество с лучшей адсорбируемостью может вытеснять из адсорбента хуже адсорбирующееся вещество. Этим и объясняется появление отдельных зон при хроматографировании и проявлении хроматограммы.

В образовании такого адсорбционного ряда участвует и раст-

воритель, в котором растворена исследуемая смесь. Поэтому необходимо, чтобы при выборе условий опыта вопрос о свойствах растворителя, в особенности о его полярности, рассматривался как один из наиболее существенных. Так, наблюдалось, что бензофенон, диэлектрическая постоянная которого равна 13, адсорбируется на окиси алюминия лишь из растворителей с диэлектрической постоянной меньше 13, причем с уменьшением последней величина адсорбции возрастает.

Некоторые закономерности, характеризующие связь между строением вещества и его способностью к адсорбции, уже упоминались выше (стр. 225). Однако нередко, особенно при хроматографировании смеси веществ сложного строения, условия опыта приходится подбирать в значительной мере чисто эмпирическим путем. Желательно, если имеется возможность, предварительно исследовать поведение отдельных компонентов смеси в условиях будущего хроматографирования; по степени адсорбции и скорости движения зоны при проявлении можно судить о взаимном расположении зон на столбике адсорбента при хроматографировании смеси веществ в данных условиях.

Следует отметить, что при помощи адсорбционной хроматографии легче разделять изомерные соединения, чем гомологи, так как последние, особенно высшие, очень мало отличаются друг от друга по своей способности к адсорбции.

В качестве адсорбентов при адсорбционной хроматографии обычно пользуются бесцветными или слабо окрашенными веществами, но в некоторых случаях, в частности при поглощении из водных или спиртовых растворов, целесообразнее применять активированный уголь. Наиболее распространенным адсорбентом является окись алюминия; реже применяются силикагель, активные глины, а также углекислые и сернокислые соли щелочноземельных и щелочных металлов. Хотя последние обладают очень слабой адсорбционной способностью, но они удобны вследствие их растворимости в воде, благодаря чему значительно облегчается выделение адсорбированных веществ.

Активность адсорбента должна быть достаточной для полного извлечения вещества или смеси веществ из раствора, но не слишком высокой, что могло бы затруднить элюирование. Поэтому желательно иметь для работы набор адсорбентов различной степени активности. В случае окиси алюминия или другого полярного адсорбента активность в значительной мере зависит от содержания в нем влаги.

Нередко экспериментатору самому приходится готовить окись алюминия для хроматографии. С этой целью продажную окись алюминия после измельчения и просеивания (размер частиц 0,06—0,07 *мм*) активируют нагреванием при 400° в течение 3 час., затем обрабатывают горячей разбавленной (5%-ной) соляной кислотой для превращения щелочной формы адсорбента в кислую, после чего промывают и сушат при 300—400°. Таким образом, получают окись алюминия высшей активности, которую можно ослабить в желаемой степени путем более или менее сильного увлажнения. Было показано, что добавлением к такой окиси алюминия 2, 10, 13 или 16% воды с последующим встряхиванием в герметически закрытом сосуде можно получить адсорбент различных степеней активности. Необходимо, однако, помнить, что этот способ стандартизации окиси алюминия не очень точен, так как различные образцы окиси алюминия могут отличаться друг от друга по своей первоначальной активности.

Так как присутствие влаги при применении полярных адсорбентов вызывает значительное снижение адсорбционной способности, то необходимо следить, чтобы прибор, растворители и вещество были совершенно сухими.

Степень измельчения адсорбента имеет большое значение. Чем меньше размер частичек, тем лучше происходит разграничение зон при проявлении, но одновременно с этим увеличивается и сопротивление колонки. Чтобы избежать этого недостатка, иногда рекомендуется примешивать к мелкодисперсному адсорбенту некоторые сорта инфузорной земли (диатомита), адсорбционная способность которой очень незначительна.

Желательно, чтобы количество раствора исследуемой смеси веществ не превышало объема свободного пространства колонки. Проявление первичной хроматограммы осуществляют промыванием колонки тем же растворителем или растворителем с несколько более высокой элюирующей (десорбирующей) способностью.

При выделении адсорбированных веществ путем последовательного вымывания их из колонки с полярным адсорбентом применяют смеси растворителей, состав которых постепенно изменяют в сторону увеличения степени их полярности, например повышая содержание в смеси таких растворителей, как эфир, ацетон, метиловый спирт. Повышение температуры также способствует элюированию.

Распределительная хроматография использует различие коэффициентов распределения компонентов исследуемой смеси между двумя жидкими фазами, причем одна фаза является неподвижной и находится в порах твердого носителя. Последний, кроме того, обычно обладает и некоторыми адсорбционными свойствами.

В качестве носителя при распределительной хроматографии обычно применяют силикагель, реже крахмал или целлюлозу, т. е. адсорбенты полярного характера. Ясно, что в этих условиях неподвижной фазой должен быть более полярный растворитель; в противном случае произойдет вытеснение растворителя из пор адсорбента. К сожалению, воду, являющуюся одним из наиболее полярных растворителей, далеко не всегда можно применять в ка-

честве неподвижной фазы, так как в большинстве случаев органические вещества лучше растворимы в органических растворителях, чем в воде. Между тем желательно, чтобы коэффициент распределения адсорбируемого вещества между неподвижной и подвижной фазами был больше единицы, так как в этом случае при проявлении хроматограммы достигается лучшее разделение зон.

Метод распределительной хроматографии принципиально не отличается от процесса непрерывного извлечения в системе жидкость—жидкость (ср. стр. 109); поэтому, зная величину коэффициента распределения, можно иметь предварительное суждение о ширине (высоте) образующейся зоны и о скорости ее смещения при проявлении.

Для определения ширины предполагаемой зоны можно воспользоваться уравнением

$$d = \frac{q}{s \cdot (V_1 + kV_2)}$$

где q—объем залитого в колонку раствора;
s—поперечное сечение колонки;
V_1 и V_2—объемы, занимаемые соответственно подвижным и неподвижным растворителями в 1 *мл* содержимого колонки;
k—коэффициент распределения между неподвижной и подвижной фазами.

Тогда величина смещения зоны при пропускании через колонку w *мл* растворителя выразится уравнением

$$l = \frac{w}{s \cdot (V_1 + kV_2)}$$

Однако точность вычислений на основании этих формул может быть недостаточной по ряду причин:

1) равновесие при распределении вещества или смеси веществ в колонке не устанавливается мгновенно;

2) при малой скорости движения жидкости возможна диффузия вещества вдоль колонки;

3) коэффициент распределения может меняться в зависимости от концентрации при применении полярного растворителя, способствующего диссоциации вещества;

4) наряду с распределением вещества между двумя жидкими фазами всегда в той или иной степени происходят явления адсорбции на поверхности твердого носителя. В этом, в частности, заключается некоторое неудобство распределительной хроматографии, так как при этом допустимо использование только адсорбентов, обладающих минимальной адсорбционной способностью.

В отличие от адсорбционной хроматографии распределительная хроматография особенно пригодна для разделения близких членов гомологических рядов, отличающихся главным образом не химическими или адсорбционными свойствами, а растворимостью. Так, на колонке с силикагелем, применяя в качестве неподвижной фазы воду, а в качестве подвижной фазы смеси бутилового спирта и хлороформа, удается легко разделять ацетильные производные алифатических аминокислот или незамещенные карбоновые кислоты, если постепенно увеличивать содержание бутилового спирта в хлороформе. При этом, например в случае смеси низших нормальных карбоновых кислот, в первую очередь при применении смеси хлороформа с 1% бутилового спирта вытесняются такие наименее полярные соединения, как масляная и пропионовая кислоты; для вытеснения уксусной кислоты необходимо увеличить содержание бутилового спирта до 5—10%, а муравьиная кислота вытесняется из колонки только тогда, когда содержание бутилового спирта в хлороформе превысит 20%.

Применение в качестве неподвижной фазы того или иного буферного раствора позволяет в ряде случаев, меняя pH среды, соответственно изменять и коэффициент распределения, а следовательно, и скорость движения данной зоны в колонке. Таким образом, оказывается возможным разделять вещества с одинаковыми коэффициентами распределения между водой и органическим растворителем, но различные по степени диссоциации.

Частным случаем рассматриваемого способа является хроматография на бумаге, или «бумажная» хроматография. При этом неподвижной жидкой фазой обычно служит вода, адсорбируемая волокнами бумаги в количестве до 20%, или другой полярный растворитель; в качестве подвижной фазы чаще всего применяют бутиловый спирт, бензиловый спирт, коллидин, фенол, крезолы. Носителем служит хорошая фильтровальная бумага, достаточно однородная по толщине и плотности.

Для разделения смеси способом бумажной хроматографии каплю исследуемого раствора наносят на полоску фильтровальной бумаги шириной 15—20 *мм* и длиной 300—500 *мм* на расстоянии 20—30 *мм* от конца. Конец полоски погружают в соответствующий органический растворитель, предварительно насыщенный водой, а весь прибор помещают в герметическую камеру, атмосфера в которой насыщена парами органического растворителя и воды. Движение растворителя вдоль полоски бумаги, происходящее вследствие капиллярных сил, обеспечивает проявление хроматограммы, причем отдельные зоны перемещаются с различной скоростью.

Хроматография на бумаге оказалась исключительно ценным способом исследования весьма малых количеств многих органических веществ, особенно в области биологической химии. Применение этого способа для разделения аминокислот, содержащихся в продуктах гидролиза белков, для изучения состава различных

природных веществ и т. п. дало такие результаты, которые было невозможно получить каким-либо иным путем.

Еще более точные результаты получаются при помощи так называемой двухмерной хроматографии на бумаге. Для этого варианта применяют не полоски фильтровальной бумаги, а прямоугольники размером примерно 400×500 *мм*. Каплю исследуемого раствора наносят вблизи одной из вершин прямоугольника, а хроматограмму проявляют дважды различными растворителями, например фенолом и коллидином, сперва одним растворителем, а затем, после поворота на 90°,—другим.

Ионообменная хроматография основана на обмене между ионами, находящимися в растворе, и ионами поверхностных групп некоторых поглотителей, называемых ионитами или ионообменниками. Этот способ приобрел большое значение за последние годы, когда стали изготовлять синтетические высокополимерные иониты, например продукты конденсации различных замещенных фенолов и аминофенолов с формальдегидом, а также так называемые сульфоугли.

Существуют две группы ионитов: *катиониты*, которые имеют свойства кислот и содержат в качестве активных групп $—SO_3H$, $—CH_2SO_3H$, $—COOH$ или $—OH$, благодаря чему они способны к обмену катионов, и имеющие свойства оснований *аниониты*, содержащие в качестве активных групп $—NH_2$ или $=NH$, и способные к обмену анионов.

Возможность синтетического получения ионитов различной активности, а также применения жидкостей с разной величиной pH позволяет использовать этот способ как для избирательного извлечения кислот или оснований из растворов их смесей, так и для дробного вымывания их из поглотителя. В связи с этим при ионообменной хроматографии смеси кислот или оснований и проявлении полученной хроматограммы отдельные компоненты будут располагаться в столбике поглотителя на различной высоте в соответствии со степенью их диссоциации. Некоторые данные о константах диссоциации органических кислот и оснований приведены в табл. 68.

Большинство ионитов можно применять как в водной среде, так и в органических растворителях. В последнем случае поглощение всегда улучшается в присутствии воды. Следует иметь в виду, что и здесь чисто адсорбционные явления также играют известную роль наряду с ионообменными процессами.

Перед употреблением ионит промывают для удаления возможных загрязнений. Так как катиониты обычно выпускают в виде натриевых солей, а аниониты—в виде двууглекислых солей, то для введения иона водорода катионит промывают 5%-ной соляной кислотой, а для введения иона гидроксила анионит промывают 5—10%-ным раствором щелочи. Затем ионит промывают водой до

Таблица 68

Константы диссоциации органических кислот, фенолов и оснований (при 25°)

Вещество	Константа диссоциации	Вещество	Константа диссоциации
Кислоты		Фенилуксусная	$5{,}45 \cdot 10^{-5}$
Муравьиная	$21{,}4 \cdot 10^{-5}$	Гидрокоричная	$2{,}23 \cdot 10^{-5}$
Уксусная	$1{,}81 \cdot 10^{-5}$	Коричная	$3{,}51 \cdot 10^{-5}$
Пропионовая	$1{,}32 \cdot 10^{-5}$	Фталевая (K_1)	$117 \cdot 10^{-5}$
н-Масляная	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$	*Фенолы*	
н-Валериановая	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	Фенол	$0{,}0000106 \cdot 10^{-5}$
Акриловая	$5{,}50 \cdot 10^{-5}$	*о*-Нитрофенол	$0{,}0065 \cdot 10^{-5}$
Кротоновая	$2{,}04 \cdot 10^{-5}$	2,4-Динитрофенол	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$
Монохлоруксусная	$152 \cdot 10^{-5}$	Пикриновая кислота	$\sim 16\,000 \cdot 01^{-5}$
Дихлоруксусная	$\sim 5\,000 \cdot 10^{-5}$	*Аммиак, алифатические и гидрированные гетероциклические основания*	
Трихлоруксусная	$\sim 15\,000 \cdot 10^{-5}$	Аммиак	$0{,}18 \cdot 10^{-4}$
α-Хлормасляная	$145 \cdot 10^{-5}$	Метиламин	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
β-Хлормасляная	$8{,}8 \cdot 10^{-5}$	Диметиламин	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$
γ-Хлормасляная	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	Триметиламин	$0{,}65 \cdot 10^{-4}$
Гликолевая	$14{,}9 \cdot 10^{-5}$	Этиламин	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$
Молочная	$13{,}6 \cdot 10^{-5}$	Диэтиламин	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая (K_1)	$\sim 5\,900 \cdot 10^{-5}$	Триэтиламин	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$
Малоновая (K_1)	$160 \cdot 10^{-5}$	Пиперидин	$12{,}5 \cdot 10^{-4}$
Янтарная (K_1)	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	Кониин	$10{,}5 \cdot 10^{-4}$
Глутаровая (K_1)	$4{,}67 \cdot 10^{-5}$		
Лимонная (K_1)	$80 \cdot 10^{-5}$	*Ароматические и гетероциклические основания*	
Бензойная	$6{,}15 \cdot 10^{-5}$	Анилин	$0{,}46 \cdot 10^{-9}$
о-Оксибензойная	$100 \cdot 10^{-5}$	*п*-Толуидин (18°)	$1{,}10 \cdot 10^{-9}$
м-Оксибензойная	$8{,}54 \cdot 10^{-5}$	*п*-Фенетидин (15°)	$2{,}20 \cdot 10^{-9}$
п-Оксибензойная	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$	*п*-Хлоранилин (18°)	$0{,}15 \cdot 10^{-9}$
о-Нитробензойная	$640 \cdot 10^{-5}$	Пиридин	$2{,}30 \cdot 10^{-9}$
м-Нитробензойная	$33{,}8 \cdot 10^{-5}$	Хинолин (15°)	$1{,}60 \cdot 10^{-9}$
п-Нитробензойная	$38{,}8 \cdot 10^{-5}$	Изохинолин (15°)	$0{,}36 \cdot 10^{-9}$

нейтральной реакции и сушат на воздухе, причем в поглотителе остается 18—20% воды. Высушивание при высокой температуре (110—120°) нецелесообразно, так как при этом активность ионита падает.

Применение ионитов для исследования родственных друг другу органических соединений можно видеть хотя бы на примере разделения смеси аминокислот. По своим химическим свойствам аминокислоты разделяются на три группы:

Кислоты	Изоэлектрическая точка при pH
Диаминомонокарбоновые (аминокислоты с основными свойствами) . . .	>7
Моноаминомонокарбоновые (амфотерные аминокислоты)	5,5—6,5
Моноаминодикарбоновые (аминокислоты с кислотными свойствами) . .	<5

Подкисленный уксусной кислотой водный раствор аминокислот пропускают сначала через активированный уголь, который задерживает аминокислоты, содержащие ароматическое ядро. Затем раствор пропускают через катионит с активными группами —COOH, который задерживает аминокислоты основного характера. Из оставшейся в растворе смеси аминокислот нейтрального и кислотного характера последние извлекаются анионитом с активными группами $—NH_2$, тогда как катионит с группами $—SO_3H$ извлекает обе эти группы аминокислот.

Аналогичным образом иониты могут быть использованы и для разделения смесей алкалоидов.

Явления ионного обмена играют известную роль также и в адсорбционной хроматографии. Такие адсорбенты, как окись алюминия, активные глины и т. п., обычно содержат незначительную примесь окислов щелочных и щелочноземельных металлов и в зависимости от характера предварительной обработки (стр. 222), могут служить либо слабыми катионитами, либо слабыми анионитами (амфолиты).

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ И ГАЗОВ

Применение принципов адсорбции для поглощения и разделения паров или газообразных веществ используется в лаборатории органической химии относительно редко. При этом сохраняют свое значение те же закономерности, которые были найдены для адсорбции из жидкой фазы, в частности зависимость между степенью адсорбции и диэлектрической постоянной. Так, вещества, поглощенные полярным адсорбентом, легко можно вытеснить парами воды или спирта. Десорбцию поглощенного газа также можно осуществить термическим путем, поскольку повышение температуры вызывает резкое уменьшение адсорбционной способности.

Об адсорбции паров воды при высушивании воздуха или других газов см. гл. II (стр. 36).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 167.
Н. А. Фукс, Метод Цвета (хроматография) в органической химии. Реакции и методы исследования органических соединений, т. I, Госхимиздат, 1951, стр. 179.
Н. А. Фукс, Распределительная хроматография и ее применение в аналитической химии, Усп. хим., 17, 45 (1948).
И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов, Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин, т. IV, стр. 393.
Б. Я. Свешников, Современное состояние хроматографического анализа. Статья в книге: М. С. Цвет «Хроматографический адсорбционный анализ», Издательство АН СССР, 1946, стр. 236.
Хроматография, Сборник статей под ред. М. М. Дубинина, Издат. ин. лит., 1949.
С. Классон, Адсорбционный анализ смесей, Госхимиздат, 1950.

ГЛАВА XII

РАБОТА С ГАЗАМИ

Газообразные вещества довольно часто применяются в работах по органической химии. Некоторые газы, в первую очередь хлор, водород, кислород, аммиак, хлористый водород, фосген, сернистый ангидрид, ацетилен, являются активными участниками проводимых химических реакций. Другие, например азот, а в ряде случаев водород и углекислый газ, нередко служат для вытеснения воздуха из реакционного сосуда с целью создания инертной атмосферы. Поэтому знакомство с основами техники работы с газами необходимо для каждого экспериментатора. Также необходимо знать приемы работы под давлением, возникающим как при введении газа извне, так и образующимся вследствие выделения газа или пара из реакционной смеси, например при нагревании.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ГАЗЫ В БАЛЛОНАХ

Многие газы поступают в лабораторию в стальных баллонах в сжатом или сжиженном состоянии. В сжиженном состоянии в баллоне может находиться только такой газ, критическая температура которого выше обычной комнатной температуры. В этом случае давление газа остается постоянным, пока в баллоне еще есть жидкая фаза. Наоборот, газы, имеющие низкую критическую температуру, не могут быть превращены в жидкость в обычных температурных условиях и нагнетаются в баллоны в сжатом состоянии под давлением около 150 *атм*; по мере расходования газа давление в баллоне постепенно падает. Величины давления, под которым находятся в баллонах сжиженные газы, приведены в табл. 69.

Баллоны с хлором и фосгеном, как правило, имеют внутри сифонную трубку от выпускного вентиля до дна баллона. Такие баллоны должны быть установлены в лаборатории вентилем вниз, для чего служат специальные подставки. В противном случае при открывании вентиля из баллона будет выходить жидкость, а не газ.

Если желательно получить из баллона сжиженный газ, например аммиак или сернистый ангидрид, то баллон устанавливают в требуемом положении, обычно вентилем вниз, и жидкость выпускают непосредственно в дюаровский сосуд.

Таблица 69

Давление сжиженных газов в баллонах

Газ	Темп. кип. в °С	Критическая температура в °С	Давление в *ати* при 20°
Углекислый газ	—78,2	+31,1	55,5
Сероводород	—60,2	+100,4	16,7
Аммиак	—33,4	+132,4	7,46
Хлор	—33,6	+144,0	5,62
Хлористый метил	—23,5	+143,1	3,75
Сернистый ангидрид	—10,0	+157,2	2,23
Фосген	+8,2	+182,3	0,55

Чистый ацетилен не применяют под давлением, так как уже при 2 *атм* он может разлагаться со взрывом в результате самых незначительных внешних воздействий (например, от сотрясения). Растворенный же ацетилен даже под давлением совершенно безопасен. Поэтому баллоны для ацетилена наполняют какой-либо пористой массой (например активированным углем), пропитанной ацетоном, и в этом ацетоне растворяют ацетилен под давлением до 16 *атм*.

Во избежание опасных ошибок при пользовании газами в баллонах последние должны быть окрашены в различные цвета (табл. 70).

Таблица 70

Окраска баллонов со сжатыми газами

Газ	Цвет баллона	Цвет букв
Азот	Черный	Желтый
Аммиак	Темножелтый	Черный
Ацетилен	Белый	Красный
Водород	Темнозеленый	Красный
Кислород	Светлоголубой	Черный
Сернистый газ	Черный	Белый
Углекислый газ	Черный	Желтый
Хлор	Зеленый	Синий
Горючие газы	Красный	Белый
Инертные газы	Черный	Желтый

Кроме того, баллоны, содержащие водород, отличаются тем, что выводная трубка запорного вентиля, на которую навинчивают редуктор или панцырный шланг, имеет «левую» нарезку.

Электролитический водород в баллонах достаточно чист, содержит лишь незначительную примесь кислорода и может применяться непосредственно для гидрирования без предварительной очистки. Однако в баллонах может поступать в лаборатории и так называемый «печной» водород, получаемый из водяного газа. Такой водород содержит довольно много примесей: сероводород, мышьяковистый водород, фосфористый водород, кислород, окись углерода, углекислый газ и др., большинство которых отравляет катализаторы гидрирования. Для очистки печной водород пропускают через 50%-ный раствор едкого кали или через трубку с натронным асбестом, затем через две промывных склянки с раствором марганцовокислого калия, одну склянку с щелочным раствором гидросульфита натрия и, наконец, через трубку с медной сеткой или с платинированным асбестом, нагреваемую при 350—400°, после чего, если нужно, газ высушивают. Для гидрирования под давлением в автоклавах, где указанную очистку едва ли можно применить, печной водород использовать нельзя.

Кислород, получаемый электролитическим способом, содержит лишь небольшое количество водорода, который может быть удален пропусканием газа через накаленную трубку, содержащую окись меди или платинированный асбест.

Углекислый газ в баллонах часто содержит примесь кислорода и окиси углерода, и иногда следы сернистого ангидрида и сероводорода. Удаление этих примесей (кроме кислорода, от которого трудно освободиться) достигается пропусканием газа через трубку с окисью меди, нагретую до темнокрасного каления, потом через раствор двууглекислого натрия и, наконец, через нейтральный раствор марганцовокислого калия.

Азот, находящийся в баллонах, обычно содержит незначительную примесь кислорода, от которого освобождаются пропусканием газа через щелочной раствор пирогаллола или гидросульфита натрия (ср. стр. 243).

Для регулирования тока газа, выпускаемого из баллона, следует пользоваться редукционными вентилями или редукторами, которые позволяют иметь на выходе постоянное давление, независимо от количества газа, оставшегося в баллоне. К сожалению, хорошие редукторы имеются только для инертных или мало агрессивных газов. Следует иметь в виду, что редукторы для кислорода, окрашенные, как и кислородные баллоны, в голубой цвет, *нельзя* смазывать органическими смазывающими веществами или герметизировать при помощи прокладок из органических материалов, так как органические вещества при соприкосновении с кислородом, находящимся под давлением, воспламеняются со взрывом.

При отсутствии редукционных вентилей можно с успехом применять приборы более простой конструкции. На рис. 143 изображена схема игольчатого вентиля, при помощи которого можно легко и плавно регулировать подачу газа из баллона с любой скоростью.

Если в распоряжении экспериментатора нет игольчатого вентиля или другого приспособления для плавного регулирования газа, то лучше всего набрать газ в газометр, работу которого легко регулировать при помощи обыкновенных стеклянных кранов.

Рис. 143. Игольчатый вентиль.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВ В ЛАБОРАТОРИИ

Газы можно получать также непосредственно в лаборатории. В этом случае образующийся в генераторе газ либо сразу вводят в реакционный сосуд, либо предварительно наполняют им газометр. Применение газометра позволяет легче регулировать скорость подачи газа.

Особенно удобны газометры с постоянным уровнем воды в верхнем колоколе (рис. 144), что дает возможность всегда иметь в газометре определенное давление газа. Если верхний колокол газометра не имеет бокового отверстия, то удобно воспользоваться для этой цели простой сифонной трубкой, как показано на рис. 145.

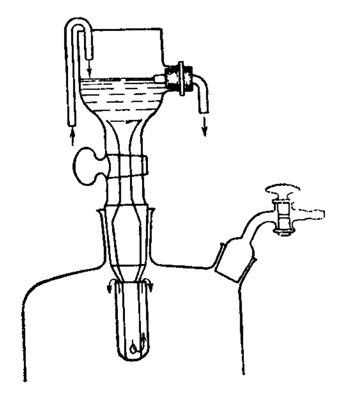


Рис. 144. Приспособление для поддержания постоянного уровня воды в верхнем колоколе газометра.

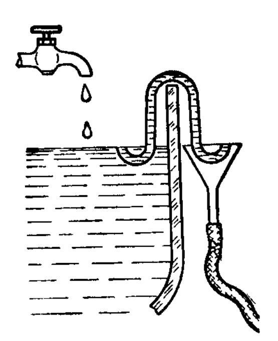


Рис. 145. Сифонная трубка для поддержания постоянного уровня воды в газометре.

Газы обычно получают в аппаратах Киппа, для которых предложены многочисленные изменения и усовершенствования, или

же в приборах, которые можно легко собрать из обыкновенной капельной воронки и какой-либо колбы с отводной трубкой, например из колбы для отсасывания или для перегонки. Если выделяющийся газ испытывает слишком большое сопротивление, для преодоления которого недостаточно столба жидкости, поступающей в генератор, то целесообразно соединить верхнее отверстие капельной воронки или аппарата Киппа с отводной трубкой, как это показано на рис. 146.

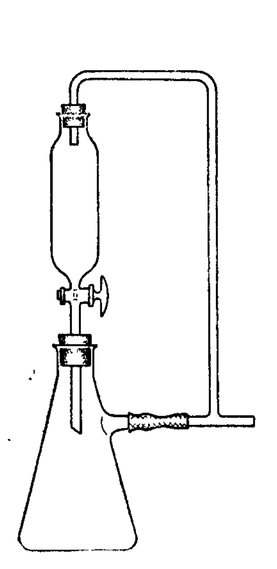


Рис. 146. Приспособление для преодоления давления газа в генераторе.

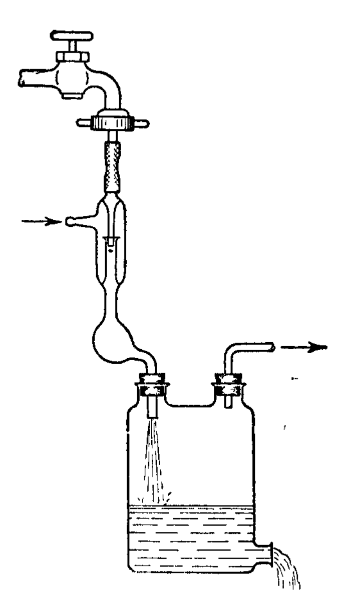


Рис. 147. Установка для подачи воздуха при помощи водоструйного насоса.

Ниже приводятся некоторые наиболее удобные и доступные способы получения газов в лаборатории.

Для подачи *воздуха* можно с успехом воспользоваться выходным отверстием обыкновенного масляного насоса с последующим пропусканием воздуха через слой ваты и активированного угля или же водоструйным насосом, к нижней трубке которого присоединена двугорлая склянка с тубусом (рис. 147). Важно, чтобы нижний тубус двугорлой склянки не был слишком узок, так как вода должна вытекать из прибора с той же скоростью, с какой она в него поступает. Если же диаметр тубуса слишком велик, то следует вставить в него пробку с отверстием подходящего размера.

Чистые *водород* и *кислород* удобно получать электролитически при помощи простого прибора, например изображенного схематически на рис. 148. Если газ, выделяющийся из правого колена электролизера, выводится под некоторым давлением, то отводную трубку из левого колена погружают в водяной или ртутный затвор, чтобы уравновесить давление газа в системе; регулирование давления легко достигается поднятием или опусканием сосуда с запирающей жидкостью.

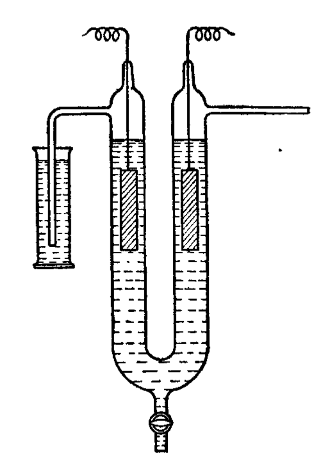


Рис. 148. Прибор для электролиза воды.

В зависимости от расположения анода и катода, в этом приборе можно получать либо чистый водород, либо чистый кислород. При перемене полюсов необходимо предварительно сменить электролит, одновременно пропуская через прибор ток инертного газа. Жидкостью для электролиза служит 30%-ный раствор едкого натра (никелевые или платиновые электроды) или разбавленная серная кислота (1:5) (платиновые электроды). Получаемый при электролизе водород обычно содержит лишь незначительное количество кислорода, и наоборот, кислород содержит небольшую примесь водорода. В обоих случаях примесь легко может быть удалена пропусканием газа через трубку с платинированным асбестом при 400°. Для поглощения примеси кислорода также пользуются щелочными растворами пирогаллола или гидросульфита натрия Первый из этих поглотителей приготовляют смешением непосредственно перед употреблением равных объемов 30%-ных водных растворов пирогаллола и едкого кали. Раствор гидросульфита содержит 20 *г* гидросульфита и 10 *г* едкого натра в 100 *мл* воды.

Химическим путем *водород* часто получают при действии разбавленной соляной кислоты (1:1) на металлический цинк. Необходимо помнить, что водород, получающийся при применении обыкновенного гранулированного цинка, часто содержит вредные примеси, как, например, мышьяковистый водород и (в меньшем количестве) сурьмянистый и фосфористый водород, для удаления которых газ следует очищать так, как указано (стр. 240) относительно печного водорода в баллонах. Чтобы избежать этих примесей, можно пользоваться цинковой проволокой. Такой цинк не содержит мышьяка, так как даже ничтожнейшие следы последнего препятствуют вытягиванию цинка в проволоку.

Однако совершенно чистые соляная кислота и цинк реагируют друг с другом очень медленно. Для ускорения реакции реко-

мендуется прибавить к соляной кислоте каплю раствора хлорной платины или же небольшое количество соли меди, ртути или никеля. Того же результата можно достигнуть, если применять слегка омедненный цинк, для чего 500 *г* цинка обливают раствором 5 *г* чистой кристаллической сернокислой меди в 1 *л* дистиллированной воды и перемешивают 20 мин.

Очень чистый водород получают нагреванием смеси эквимолекулярных количеств муравьинокислого калия и едкого кали.

При работе с водородом следует помнить о том, что этот газ сравнительно легко диффундирует через резину.

Для получения *кислорода* удобно воспользоваться реакцией разложения хлорноватокислого калия при нагревании в присутствии пиролюзита или двуокиси марганца. С целью более равномерного и спокойного выделения кислорода к хлорноватокислому калию рекомендуется прибавить хлористый натрий в качестве разбавителя. При нагревании смеси 12 ч. хлорноватокислого калия, 6 ч. хлористого натрия и 1 ч. мелко растертого и прокаленного пиролюзита разложение протекает очень спокойно и полностью при 200—205°; из 1 *кг* хлорноватокислого калия образуется при этом около 275 *л* кислорода. Получаемый таким образом кислород содержит незначительную примесь хлора, от которой может быть освобожден пропусканием через раствор щелочи.

Очень чистый кислород можно получать, прибавляя по каплям холодный подкисленный раствор перекиси водорода (на 100 *мл* 3%-ного раствора перекиси водорода 15 *мл* концентрированной серной кислоты) к двухромовокислому калию.

Хлор нередко получают в лаборатории при прибавлении по каплям химически чистой концентрированной соляной кислоты к сухому марганцовокислому калию. На каждые 10 *г* марганцовокислого калия расходуется 60—65 *мл* соляной кислоты (уд. вес 1,17), причем образуется 11,2 *г* хлора. Реакция вначале протекает на холоду, а под конец—при слабом нагревании. Этот способ позволяет точно дозировать количество хлора, вводимого в реакцию, для чего последние следы хлора вытесняют из генератора углекислым газом или азотом. Вместо марганцовокислого калия можно пользоваться пиролюзитом, который для этой цели необходимо предварительно активировать, а именно, прокипятить в концентрированной азотной кислоте 20 мин., затем промыть кипящей водой и высушить при 120°.

Хлор также можно получать действием соляной кислоты (3 ч. концентрированной соляной кислоты на 1 ч. воды) на сухой двухромовокислый калий при слабом нагревании.

Следует отметить, что при пропускании хлора через резиновые трубки последние довольно быстро становятся жесткими и хрупкими.

Для получения *азота* к нагретому насыщенному раствору

хлористого аммония прибавляют по каплям концентрированный раствор азотистокислого натрия. Выделяющийся при этом газ содержит примесь окислов азота, которые удаляют пропусканием азота над накаленными медными стружками.

Сероводород получают в аппарате Киппа из сернистого железа и разбавленной соляной кислоты (1:1).

Для получения большого количества сероводорода и для достижения большей скорости тока газа удобнее применять в качестве исходных веществ 15%-ный раствор сернистого натрия и 20%-ную серную кислоту, причем можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 149. При поступлении в нижнюю бутыль обе жидкости смешиваются в небольшой воронке, прикрепленной при помощи проволоки к пробке. Такое устройство обеспечивает быстрое и равномерное образование сероводорода.

Равномерный ток сероводорода также может быть получен в результате нагревания смеси 3 вес. ч. порошкообразной серы, 1 вес. ч. измельченного парафина и 2 вес. ч. тщательно растертого асбеста. При удалении источника нагревания образование газа прекращается.

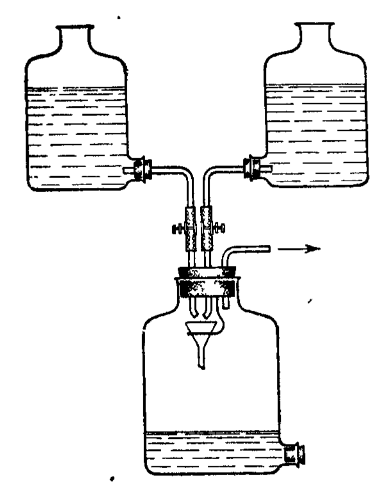


Рис. 149. Прибор для получения сероводорода из раствора сернистого натрия и серной кислоты.

Углекислый газ в лаборатории проще всего получать в аппарате Киппа из мрамора и разбавленной соляной кислоты (1:1). Совершенно чистый углекислый газ образуется при нагревании химически чистого двууглекислого натрия с последующим высушиванием газа.

Окись углерода получают в результате прибавления по каплям концентрированной муравьиной кислоты к нагретой до 100—120° концентрированной серной кислоте. При работе с окисью углерода следует соблюдать большую осторожность, так как этот не имеющий ни цвета ни запаха газ очень ядовит.

Хлористый водород получают, прибавляя по каплям концентрированную серную кислоту к концентрированной соляной кислоте, к смеси соляной кислоты с хлористым натрием или к сухому хлористому натрию. Последний вариант менее удобен, так как выделяющийся в результате реакции сернокислый натрий образует корку и препятствует полному использованию хлористого натрия

Бромистый водород таким путем получать нельзя, потому что концентрированная серная кислота окисляет бромистый водород до брома, а при применении разбавленной серной кислоты много бромистого водорода остается в растворе. Вместо концентрированной серной кислоты можно применять сиропообразную фосфорную кислоту. При нагревании фосфорной кислоты с бромистым натрием, бромистым калием или бромистым кальцием образуется равномерный ток бромистого водорода, почти не содержащего свободного брома.

Удобный способ получения бромистого водорода состоит в прибавлении по каплям 10 ч. брома к смеси 1 ч. красного фосфора и 2 ч. воды. Для удаления примеси паров брома газ пропускают через трубку, содержащую увлажненный красный фосфор, или через колонку с кусками антрацена, а для высушивания—через трубку с безводным бромистым кальцием.

По другому способу бромистый водород получают в результате прибавления по каплям 125 *г* брома к 50 *г* кипящего тетралина.

Ацетилен получают действием воды на карбид кальция. Так как карбид кальция является техническим продуктом, то получаемый из него ацетилен всегда содержит довольно много примесей. Для очистки загрязнений ацетилен пропускают последовательно через раствор хлорной ртути в разбавленной соляной кислоте, через подкисленный раствор азотнокислой меди, затем над смесью хлорной извести с окисью кальция и, наконец, над твердым едким натром.

ДОЗИРОВАНИЕ ГАЗОВ

Для точного дозирования газов, поступающих в реакционный сосуд или в какую-нибудь поглотительную систему, существуют различные способы.

В случае количественно протекающей реакции образования газа можно применять точно отвешенные количества необходимых исходных веществ. Выделяющийся газ поступает в прибор, причем последние следы его вытесняют из генератора каким-нибудь другим газом, инертным в данных условиях.

Другой способ дозирования заключается в измерении объема газа, поступающего в реакционный сосуд. Для этого пользуются газометрами различной конструкции. Обычно стеклянные газометры должны иметь приспособления для поддержания постоянного уровня воды в верхнем колоколе (рис. 144 и 145, стр. 241) так как в противном случае давление газа, а следовательно, и объем его будут изменяться. Газометр легко прокалибровать и нанести деления на полоску миллиметровой бумаги, приклеенную к его стенке, но при этом нельзя гарантировать достаточную точность отсчета, так как диаметр газометра слишком велик сравнительно с его высотой.

Удобнее пользоваться прибором, который применяют в лабораториях для каталитического гидрирования при атмосферном давлении (рис. 150). Прибор смонтирован из перевернутого вверх дном мерного цилиндра требуемой емкости и склянки с тубусом, служащей для создания необходимого давления газа. Для установления объема газа при атмосферном давлении тубулированную склянку опускают так, чтобы уровень воды в обоих сосудах был на одной высоте. Так как температура комнаты и атмосферное давление обычно отличаются от нормальных условий (0° и 760 *мм*), то объем газа, потребного для реакции, например для гидрирования, вычисляют по формуле

$$V = V_0 \frac{(273 + t) \cdot 760}{273 \cdot (P - p)}$$

где V—требуемый объем газа;

V_0—объем газа при нормальных условиях, вычисленный для данного количества реагирующего вещества;

t—температура комнаты;

P—атмосферное давление по показанию барометра;

p—давление паров воды при температуре t.

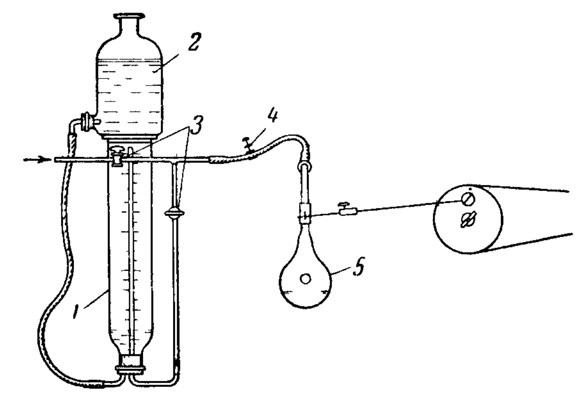


Рис. 150. Прибор для каталитического гидрирования:

1—мерный цилиндр; 2—склянка с тубусом; 3—краны для введения и выпуска газа; 4—винтовой зажим; 5—грушевидный сосуд для гидрирования.

При пропускании через реакционный сосуд равномерного тока газа дозирование осуществляют путем измерения скорости движения газового потока в единицу времени. Чаще всего для этой цели применяют реометры; принцип действия этих приборов основан на возникновении разности давлений с обеих сторон узкого отверстия, через которое проходит газ. Перепад давления измеряют дифференциальным жидкостным манометром со шкалой, прокалибрированной для непосредственного отсчета скорости газа.

Различают капиллярные реометры и реометры с диафрагмой (рис. 151). Капиллярные реометры, в которых предусмотрена возможность смены капилляров, применяются для измерения малых скоростей газов—от нескольких миллилитров до нескольких литров газа в минуту. Разумеется, для всех капилляров к данному реометру должны быть изготовлены отдельные шкалы, действительные только для того газа и той манометрической жидкости, с которыми производилось калибрирование. Менее точные реометры с диафрагмой позволяют работать с большими скоростями, от нескольких литров до нескольких сотен литров газа в минуту.

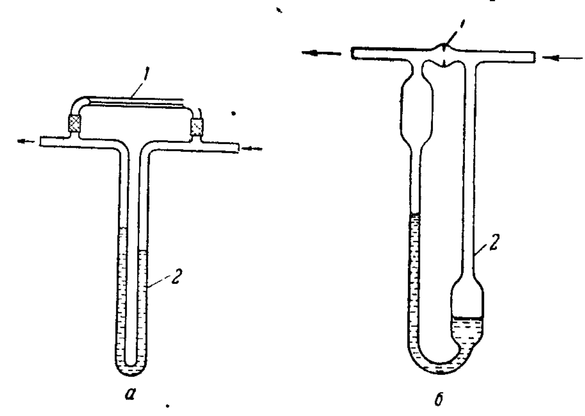


Рис. 151. Реометры:

а—капиллярный реометр: *1*—капилляр; *2*—жидкостный дифференциальный манометр; *б*—реометр с диафрагмой: *1*—диафрагма; *2*—жидкостный дифференциальный манометр.

Известны реометры несколько иной конструкции, но они не так удобны и универсальны, как изображенные на рис. 151.

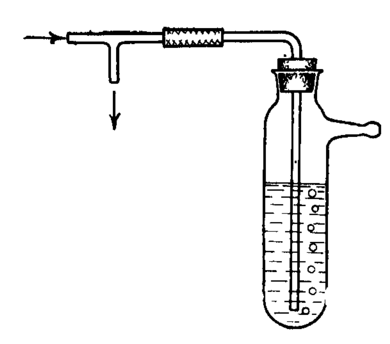


Рис. 152. Жидкостный затвор для регулирования давления газа.

Точное дозирование почти всегда требует некоторого избытка газа. Для регулирования давления газа перед реометром можно пользоваться обыкновенными жидкостными затворами (рис. 152). Желаемое давление легко может быть установлено путем поднятия или погружения трубки в соответствующую жидкость на определенную глубину. Особенно важно пользоваться этим приемом при выпускании газа непосредственно из баллона.

Скорость потока газа в реометре зависит, с одной стороны, от диаметра и длины капилляра или от диаметра диафрагмы, а с другой —от разности давлений до и после реометра и от вязкости газа. Поэтому при выборе капилляра нужного диаметра, а также манометрической жидкости, удельный вес которой ограничивает возможность получения того или иного давления в реометре, необходимо иметь представление о влиянии этих факторов на скорость течения газа. Иллюстрацией этого влияния может служить табл. 71, где приведены данные, характеризующие скорость потока воздуха в различных условиях.

Таблица 71

Зависимость скорости потока воздуха в реометре от диаметра капилляра и от давления при применении различных манометрических жидкостей

Манометрическая жидкость	Уд. вес манометрической жидкости	Скорость потока воздуха в *мл/мин.* при показании манометра от 20 до 300 *мм*		
		Диаметр капилляра в *мм*		
		0,2	0,4	1,0
Бензин	0,74	0,5—3,9	4,4—70	74—111
Парафиновое масло. . .	0,88	0,6—4,6	5,3—83	88—132
Вода	1,00	0,7—5,3	6,0—95	100—1500
Серная кислота	1,84	1,3—9,7	11—174	184—2800
Ртуть	13,6	9,5—72	44—1290	1360—21000

Зависимость скоростей потока газов от их вязкости может быть выражена уравнением

$$V_1 = V_2 \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

где V_1 и V_2—скорости движения двух газов;
η_1 и η_2—величины их вязкости.

Таблица 72

Вязкость некоторых газов при комнатной температуре

Газ	Вязкость газа в микропуазах	Газ	Вязкость газа в микропуазах
Водород	89	Хлор	129
Аммиак	91	Хлористый водород .	138
Ацетилен	93	Углекислый газ . .	148
Этилен	99	Окись углерода . .	172
Хлористый метил. . .	104	Азот	176
Метан.	108	Воздух	181
Сероводород	124	Бромистый водород .	182
Сернистый ангидрид . .	124	Кислород	204

Величины вязкости некоторых газов, выраженные в микропуазах, приведены в табл. 72.

Вязкость газа почти не зависит от давления в обычных условиях работы с реометрами и лишь в незначительной степени зависит от температуры. Так, при изменении температуры на 2° скорость тока газа в реометре изменяется приблизительно на 0,1%.

Для калибрирования реометра удобно пользоваться газовыми часами или специально выверенным для данного газа реометром, присоединяя к ним калибрируемый реометр и пропуская воздух или, что лучше, тот газ, который будет применяться в опыте. Для той же цели можно анализировать выходящий из реометра газ или измерять его объем при помощи газометра.

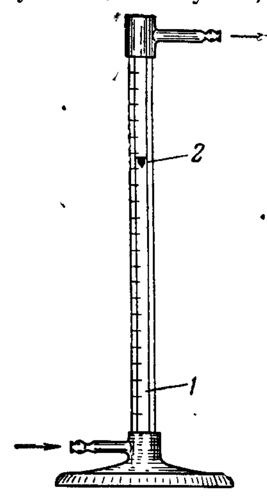


Рис. 153. Ротаметр:

1 — вертикальная трубка; 2—волчок.

Очень удобным прибором измерения скорости газа являются газовые часы. Однако недостаток их состоит в том, что они не пригодны для работы с агрессивными газами или с газами, хорошо растворимыми в воде, так как газовые часы изготовляются из металла и запирающей жидкостью в них служит вода.

Дозирование больших количеств газа целесообразно осуществлять при помощи ротаметров. Ротаметр (рис. 153) состоит из вертикальной, тщательно отшлифованной и отполированной изнутри стеклянной трубки, равномерно сужающейся книзу. Угол конуса равен обычно 1—2°. В трубке находится волчок или поплавок, сделанный из эбонита или другого легкого и химически устойчивого материала. При прохождении газа через ротаметр снизу вверх волчок поднимается по трубке силой давления газа на такую высоту, которая соответствует скорости потока газа. Ротаметром можно измерять скорость газа, достигающую нескольких сотен кубических метров в минуту.

РАБОТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Чтобы создать небольшое избыточное давление порядка нескольких десятков миллиметров ртутного столба, можно пользоваться простым ртутным затвором, присоединенным к выходному отверстию прибора. Более сложная конструкция прибора требуется в тех случаях, когда наряду с созданием избыточного давления необходимо измерять количество газа, вводимого в реакцию. Одним из примеров такого рода является гидрирование под небольшим давлением, например до 1 *ати*.

Довольно простой прибор для работы под небольшим давлением, использующий для сжатия газа давление воды в водопроводной сети, изображен на рис. 154. Измерительным сосудом служит толстостенная делительная воронка *1* со шкалой *2*, закрытая пробкой с трехходовым краном *3*. Пробка должна быть прочно привязана проволокой к горлу делительной воронки. Регулятором давления является высокая с боковым отводом пробирка *7*, содержащая такое количество ртути, которое необходимо для создания желаемого давления. При закрытом кране *6* наполняют водой измерительный сосуд *1* и вытесняют водородом воздух из реакционного сосуда (не показанного на рисунке), емкость которого не должна быть велика сравнительно с емкостью делительной воронки. Затем, приоткрывая кран *6* и спуская постепенно воду, воронку заполняют газом из газометра, после чего соединяют ее при помощи трехходового крана *3* с реакционным сосудом. При осторожном открывании водопроводного крана вода, поступающая в делительную воронку снизу, сжимает газ до давления, соответствующего высоте столба ртути в регуляторе давления *7*. Избыток воды проходит через ртуть и стекает по отводной трубке регулятора в канализацию.

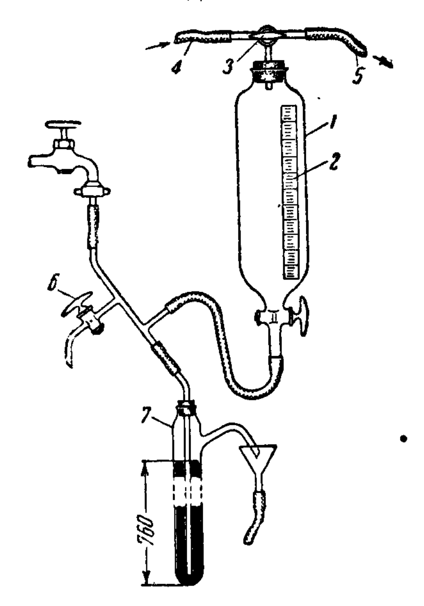


Рис. 154. Прибор для гидрирования под давлением до 1 *ати*:

1—измерительный сосуд—делительная воронка; *2*—шкала; *3*—трехходовой кран; *4*—трубка для поступления водорода из газометра; *5*—трубка для выхода газа в реакционный сосуд; *6*—кран для выпуска воды из системы; *7*—ртутный регулятор давления.

Для работы под давлением до 1 *ати* можно пользоваться обыкновенной, достаточно толстостенной стеклянной химической посудой, которая свободно выдерживает такое давление. Однако, поскольку возможно наличие дефектов стекла, не обнаруженных при осмотре, проверку собранного прибора следует производить с соблюдением необходимых мер предосторожности, например обернув полотенцем или тонкой медной сеткой части прибора, находящиеся под давлением. Резиновые трубки должны быть толстостенными или же их следует обернуть слоем изоляционной ленты.

При проведении реакций со сравнительно небольшим количеством вещества под давлением, но без введения газа извне, в лабораториях часто применяют запаянные толстостенные трубки.

Такие трубки можно нагревать при 100° в кипящей воде или же при более высокой температуре в специальных трубчатых печах. Существуют качающиеся трубчатые печи, что дает возможность осуществить не только нагревание, но и перемешивание содержимого трубки. Нагревание должно быть очень постепенным и равномерным во избежание возникновения опасных напряжений стекла в толстых стенках трубки. В зависимости от качества стекла и толщины стенок давление внутри трубки не должно превышать 10—20 *атм*.

Так как при реакции нередко образуются газообразные вещества, то давление в трубке может остаться значительным и после ее охлаждения. Поэтому при открывании запаянных трубок необходимо соблюдать большую осторожность. После охлаждения трубку не вынимают из печи, а лишь выдвигают настолько, чтобы вне печи находился только капилляр. Затем, надев защитные очки, осторожно нагревают капилляр горелкой до размягчения стекла и выпуска избытка газа. Нередки случаи, когда трубка разрывается во время нагревания капилляра.

Если при реакции газы не образуются или образуются в небольшом количестве, то можно значительно увеличить полезный объем запаянной трубки и даже применять не толстостенные трубки, а трубки из обыкновенного химического стекла. Для этого пользуются приемом, позволяющим уравновесить давление, возникающее внутри трубки при нагревании, при помощи так называемого противодавления. Запаянную трубку помещают в прочную стальную трубу с герметически завинчивающейся крышкой или в узкий цилиндрический автоклав для высоких давлений и в пространство между стенками автоклава и трубкой наливают 40—70 *мл* эфира, бензола или другой достаточно низко кипящей жидкости. При нагревании стенки запаянной трубки испытывают давление как изнутри, так и снаружи, вследствие чего оказывается возможным проводить реакцию при достаточно высокой температуре, не опасаясь разрыва трубки.

Для работы под давлением часто применяются автоклавы. Существует множество самых различных типов лабораторных автоклавов, отличающихся друг от друга по конструкции, объему и материалу, из которого они изготовлены.

Автоклавы рассчитаны на 8—10-кратный запас прочности. Это означает, что автоклав может выдержать давление, в 8—10 раз превышающее то максимальное давление, под которым разрешается с ним работать. Обычно автоклавы рассчитаны на работу под давлением, не превышающим 500 *атм*, и при температуре не выше 500°.

Схематическое изображение простого автоклава для высокого давления без мешалки показано на рис. 155. У автоклавов с мешалками герметичность достигается применением специальных

сальников с внешним охлаждением; при работе с высокими давлениями такие сальники имеют довольно сложную конструкцию.

В автоклаве, изображенном на рис. 156, предусмотрен отбор проб жидкости через трубку, соединенную с вентилем посредством холодильника. Для подачи и спуска давления или для отбора пробы газа из автоклава удобно пользоваться так называемыми игольчатыми вентилями (см. рис. 143, стр. 241), которые могут

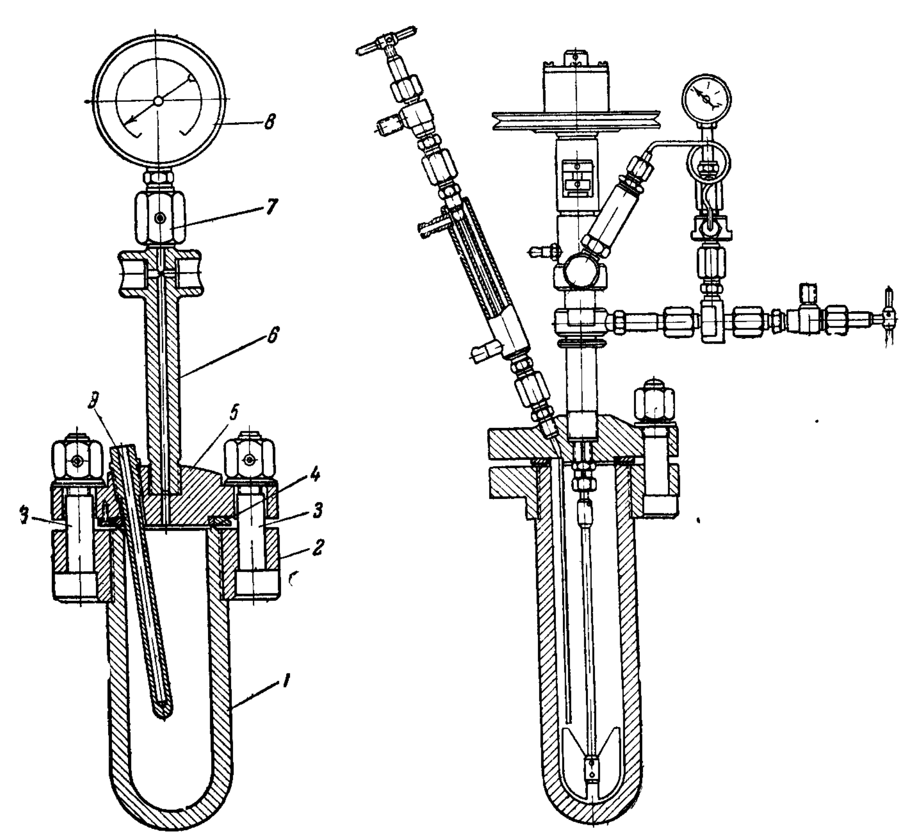


Рис. 155. Автоклав для высокого давления без мешалки:

1—корпус автоклава; *2*—нижний фланец; *3*—болты; *4*—прокладка; *5*—верхний фланец; *6*—насадка; *7*—накидная гайка, *8*—манометр; *9*—гильза для термометра.

Рис. 156. Автоклав для высокого давления с мешалкой.

быть изготовлены из алюминиевой бронзы. Такие вентили позволяют очень плавно регулировать скорость тока газа.

Чтобы избежать применения мешалок и вместе с тем весьма сложных сальников, можно пользоваться различными типами вращающихся или качающихся автоклавов. У вращающихся автоклавов тело автоклава установлено в гори-

зонтальном или, что удобнее, в наклонном положении, причем скорость вращения составляет 50—70 об/мин. Менее удобны качающиеся автоклавы, устанавливаемые на специальных аппаратах для взбалтывания, так как работа этих аппаратов сопряжена со значительным шумом.

Если не опасаться корродирующего действия компонентов содержимого автоклава, можно применять электромагнитные вибрационные мешалки (см., например, рис. 43, стр. 92).

Прокладки, служащие для герметизации крышки автоклава, изготовляют из разных материалов: резины, специально обработанных асбеста или целлюлозы, свинца, меди и т. п. Следует помнить, что широко распространенные свинцовые прокладки не всегда применимы, особенно при высоких температуре и давлении. Свинец плавится при 327° и течет, т. е. продавливается через отверстия, под давлением порядка 200 *атм* при обычной температуре. Для работы в этих условиях пользуются прокладками из красной меди.

При закрывании автоклава следует обращать внимание на цифры, проставленные по окружности обоих фланцев—верхнего и нижнего. Одинаковые цифры должны приходиться друг под другом, вследствие чего крышка в этом случае всегда будет находиться в одном и том же положении по отношению к телу автоклава. Это важно, так как именно при таком положении крышки автоклав предварительно испытывался на герметичность, и не исключена возможность, что при несовпадении цифр, вследствие некоторой неточности, которая могла быть допущена при изготовлении автоклава, герметичность его может быть нарушена. Затягивание болтов автоклава необходимо производить равномерно и не последовательно по окружности, а крест-накрест, чтобы избежать перекоса. Точно так же следует открывать автоклав после полного его охлаждения и спуска давления.

Давление в автоклаве обычно измеряют при помощи трубчатых или мембранных манометров (рис. 157 и 158).

Главной деталью трубчатых манометров является согнутая по кругу металлическая трубка с эллиптическим сечением, закрытая с одного конца. Под давлением, испытываемым изнутри, эта трубка несколько распрямляется, и движение ее свободного конца передается системой рычагов к стрелке, показывающей величину давления на циферблате манометра.

Принцип действия мембранных манометров основан на упругой деформации металлической мембраны, герметически закрывающей канал, соединяющий манометр с автоклавом. Движение мембраны, так же как и в случае трубчатых манометров, передается к вращающейся стрелке. Манометры этого типа особенно пригодны при работе с газами или парообразными веществами, корродирующими металл, из которого изготовлены части мано-

метра. Если можно опасаться коррозии самой мембраны, то под нее подкладывают фольгу из металла, устойчивого к коррозии в данных условиях. Фольга должна быть достаточно тонкой, чтобы практически не оказывать влияния на степень деформации мембраны, иначе показания манометра будут неверными.

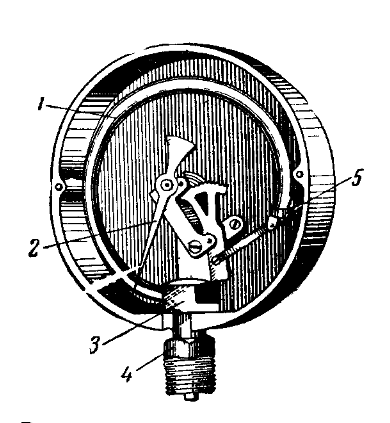


Рис. 157. Трубчатый манометр.

1—согнутая металлическая трубка; 2—стрелка; 3—держатель; 4—нипель с нарезкой, 5—пробка на конце трубки.

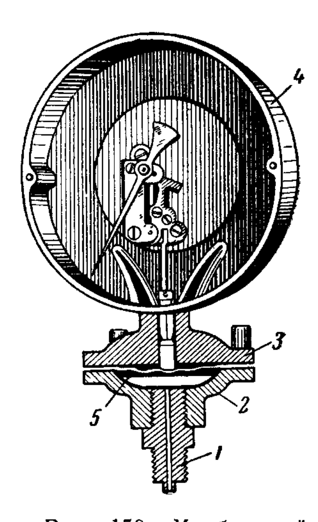


Рис. 158. Мембранный манометр:

1—нипель с нарезкой; 2—нижний фланец манометра; 3—верхний фланец манометра, 4—корпус манометра, 5—мембрана.

Автоклав должен быть снабжен предохранительным клапаном, установленным на максимальное давление, при котором можно проводить работу.

Для измерения температуры в автоклавах обычно пользуются специальными ртутными термометрами с удлиненной нижней частью. Термометр помещают в заполненную маслом стальную гильзу, укрепленную в крышке автоклава.

Если реакция в автоклаве под давлением протекает с поглощением газа, как, например, при гидрировании, то, зная количество необходимого для реакции газа, можно вычислить ожидаемую величину падения давления по уравнению:

$$\Delta p = \frac{v \cdot (273 + t)}{(L - l) \cdot 273}$$

где Δp—изменение давления в автоклаве в *атм*;

v—вычисленное количество водорода в *л* при нормальных условиях, необходимое для проведения реакции;

t—температура в автоклаве в °С;
L—емкость автоклава в *л*;
l—объем загруженной жидкости в *л*.

При работе с автоклавами, особенно под высоким давлением, необходимо всегда соблюдать важнейшие меры предосторожности:

1. Работать можно только в тех автоклавах, пользование которыми разрешено инспекцией Котлонадзора.
2. Применяемые манометры должны быть проверены и запломбированы.
3. Нельзя подтягивать болты у нагретого автоклава.
4. Нельзя превышать допустимых для данного автоклава давления и температуры.
5. При работе с аммиаком, аминами и, особенно, с ацетиленом нельзя допускать наличия медных или латунных частей в автоклаве и в манометре. Аммиак и амины легко корродируют эти материалы, а ацетилен и его производные образуют с медью взрывчатые соединения.
6. Работать с автоклавами следует в отдельном изолированном помещении. Баллоны со сжатыми газами должны храниться в другом помещении.
7. Следует регулярно записывать показания температуры и давления. Нельзя оставлять автоклав во время опыта без наблюдения.
8. Открывать автоклав можно только после полного его охлаждения и последующего спуска избыточного давления.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1948, стр. 156.
К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, Издат. ин. лит., 1950, стр. 162, 196.
J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, т. I, 1925, стр. 708, 731.

ГЛАВА XIII

РАБОТА С МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ ВЕЩЕСТВ

За последние десятилетия значение техники работы с малыми количествами веществ необычайно возросло как в неорганической, так и в органической химии. Интенсивное развитие химии природных веществ, выделяемых в ничтожно малых количествах, появление микроанализа и полумикроанализа, а также необходимость во многих случаях детального исследования сущности разнообразных побочных процессов, протекающих при какой-либо химической реакции, настоятельно потребовали внедрения в практику таких приемов и способов, которые позволяли бы успешно исследовать вещества, имеющиеся в количестве всего лишь нескольких миллиграммов. В настоящее время почти все лабораторные операции можно осуществлять в микромасштабе, причем по своей точности и эффективности многие из этих способов не уступают обычным, рассчитанным на работу с несколькими десятками граммов вещества.

В случае не столь малых количеств, например 1—5 *г* или 1—5 *мл* вещества, часто применяют приборы в основном такой же конструкции, как и описанные в предыдущих главах, но соответственно уменьшенного размера. Такая аппаратура не представляет в данном случае особого интереса. Поэтому приемы полумикроисследования описываются здесь лишь при наличии таких особенностей, которые существенно отличаются от обычной техники лабораторной работы. Объем данной книги не позволяет с достаточной полнотой осветить все многообразие приборов и приемов, предложенных для работы с малыми количествами веществ.

АППАРАТУРА И ПРИЕМЫ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА

Для работы с несколькими миллиграммами (2—5 *мг*) вещества обычно применяют запаянные с одного конца капилляры длиной 80—100 *мм* и диаметром 2—3 *мм*. В капилляр при помощи микрошпателя или капиллярной пипетки вносят вещество или несколько веществ, после чего центрифугируют, чтобы сбросить содержимое капилляра на дно. Если вещество, которое нужно поместить в капилляр, имеет вязкую консистенцию, то следует предварительно набить им открытый с обеих сторон более узкий капилляр, тщательно вытереть последний снаружи, ввести его

в широкий капилляр и вытолкнуть содержимое узкого капилляра стеклянной нитью (тонкой стеклянной палочкой).

Если необходимо провести реакцию в капилляре, то в него помещают отмеренные количества соответствующих реагентов, центрифугируют, запаивают открытый конец и нагревают в металлическом блоке или в масляной бане при требуемой температуре. Запаивание может оказаться затруднительным, если у отверстия капилляра остались следы нелетучего вещества, препятствующие спаданию стенок и сплавлению стекла. В этом случае необходимо перед запаиванием впустить в открытый конец капилляра очень небольшое количество растворителя, чтобы смыть вещество с внутренних стенок. Если же этого по каким-либо причинам сделать нельзя, то нередко приходится после размягчения стекла в пламени сжать конец капилляра пинцетом.

Капиллярные пипетки изготовляют различных размеров, в зависимости от объема жидкости, с которым приходится работать. Для этого чистую стеклянную трубку диаметром 3—5 *мм* вытягивают с одного конца в капилляр желаемого диаметра. Капилляр отрезают так, чтобы длина его на конце широкой трубки была равна 10—20 *мм*. Длина всей пипетки обычно составляет 50—100 *мм*. Жидкость всасывают в пипетку при помощи слабого отсоса, удобнее всего ртом, или же пользуются капиллярными силами, благодаря которым жидкость сама поднимается в капилляре пипетки на определенную высоту. В этом случае пипетку следует держать не в вертикальном, а в наклонном положении, так как при этом объем жидкости, поднимающейся в капилляре, соответственно увеличивается. Зная диаметр капилляра, легко можно установить объем жидкости по высоте ее столбика (табл. 73).

Таблица 73

Объем жидкости в капиллярах различного диаметра

Диаметр капилляра в *мм*	Емкость в $мм^3$ отрезка капилляра длиной в 1 *мм*	Диаметр капилляра в *мм*	Емкость в $мм^3$ отрезка капилляра длиной в 1 *мм*
0,1	0,008	1,1	0,95
0,2	0,03	1,2	1,13
0,3	0,07	1,3	1,33
0,4	0,13	1,4	1,54
0,5	0,20	1,5	1,70
0,6	0,28	1,6	2,01
0,7	0,38	1,7	2,27
0,8	0,50	1,8	2,55
0,9	0,64	1,9	2,85
1,0	0,79	2,0	3,14

Диаметр капилляра может быть точно измерен под микроскопом, имеющим окуляр, снабженный шкалой.

Чтобы перенести вещество из одного запаянного капилляра в другой, вставляют капилляр с веществом в пустой капилляр, как показано на рис. 159,*а*, после чего центрифугируют. Переливание несколько большего количества жидкости удобно осуществлять при помощи капиллярного сифона (рис. 159,*б*). Таким образом, также можно декантировать жидкость с осадка.

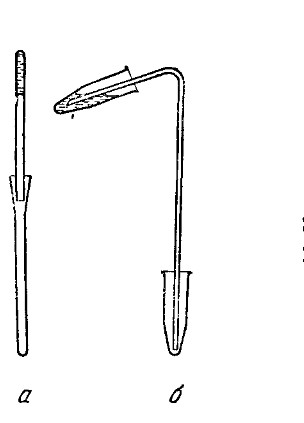


Рис. 159. Переливание жидкости:

а—из одного запаянного капилляра в другой; *б*—при помощи капиллярного сифона.

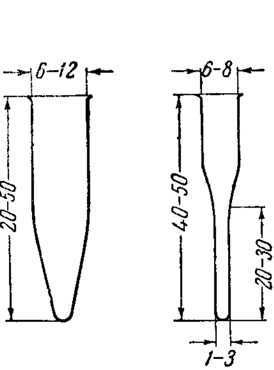


Рис. 160. Пробирки для центрифуги (размеры в *мм*)

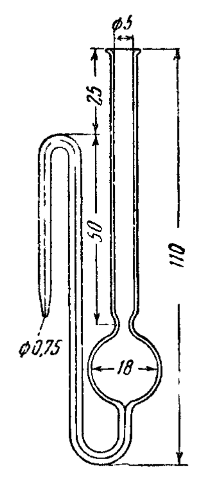


Рис. 161. Делительная микроворонка без крана (размеры в *мм*)

Центрифугирование производится на небольшой ручной или электрической пробирочной центрифуге. Ручная центрифуга дает 500—800 об/мин., а обыкновенная электрическая центрифуга 2000—5000 об/мин. Как правило, достаточно центрифугировать 2—5 мин. при скорости 2000 об/мин.

Конические пробирки для центрифуги (рис. 160) могут быть различных размеров и служат как для проведения в них тех или иных операций, так и для помещения капилляров при центрифугировании.

Для перемешивания жидкости в капилляре или для снятия кристаллов со стенок капилляра служит тонкая стеклянная нить или платиновая проволока с крючком или шариком на конце.

Отделение двух несмешивающихся жидкостей друг от друга рекомендуется проводить в делительной микроворонке, не имеющей крана (рис. 161). После разделения слоев тяжелую жидкость

осторожно выдувают из воронки через отводной капилляр. Последний изогнут в виде высокой сифонной трубки, что позволяет не опасаться вытекания жидкости во время работы.

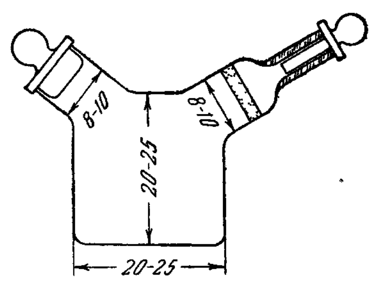


Рис. 162. Двугорлый сосуд для работы с несколькими миллилитрами жидкости (размеры в *мм*).

Многие операции, в том числе и проведение некоторых химических реакций в полумикромасштабе, удобно проводить в небольших двугорлых сосудах (рис. 162) емкостью около 10 *мл*. В одно горло, суженное на конце в толстостенный капилляр с внутренним диаметром около 2 *мм* впаяна стеклянная пористая пластинка, которая служит для фильтрования. Такие сосуды можно применять для растворения, перекристаллизации, фильтрования и т. п. Некоторые примеры использования двугорлых сосудов показаны на рис. 163.

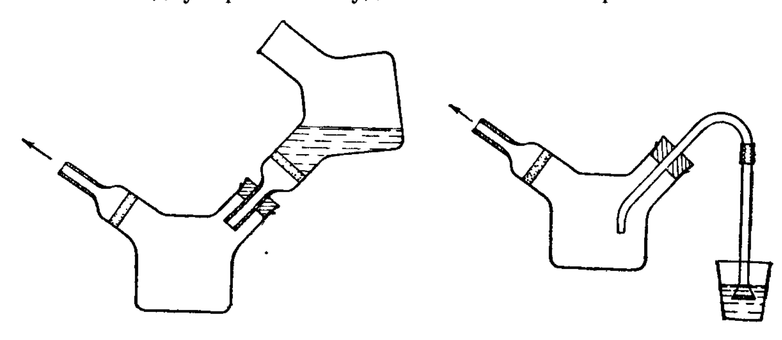


Рис. 163. Приемы работы с двугорлыми сосудами.

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ФИЛЬТРОВАНИЕ

После проведения реакции в капилляре образовавшееся вещество может выделиться в виде кристаллов, которые следует очистить перекристаллизацией. Смесь перемешивают стеклянной нитью, чтобы снять кристаллы со стенок капилляра, центрифугируют и удаляют прозрачную жидкость капиллярной пипеткой. Таким же образом можно промыть растворителем и несколько раз перекристаллизовать 2—3 *мг* вещества, каждый раз высушивая и определяя температуру плавления в том же капилляре. Для перекристаллизации к веществу прибавляют растворитель, капилляр запаивают и нагревают. Для охлаждения применяют охладительную смесь (стр. 62) или же обертывают капилляр кусочком ваты, марли или фильтровальной бумаги, который смачивают эфиром.

Если необходимо перекристаллизовать несколько миллиграммов вещества с фильтрованием раствора до кристаллизации, то обе эти операции можно осуществить в одном капилляре. На капилляре длиной 70—80 *мм* и диаметром 1—3 *мм* делают перетяжку на расстоянии около 30 *мм* от конца и в длинную часть капилляра вводят пробочку из асбеста или ваты, проталкивая ее до сужения (рис. 164, *I*). Оба конца капилляра оттягивают и в более длинную часть всасывают раствор (если нужно, то горячий), который следует профильтровать и охладить до кристаллизации (рис. 164, *II*). Запаивают конец короткой части капилляра и дают ему остыть; при этом жидкость несколько отходит от противоположного вытянутого конца (рис. 164, *III*), который затем тоже запаивают.

Капилляр центрифугируют, причем, если необходимо профильтровать горячий раствор, то капилляр помещают в коническую пробирку для центрифугирования, наполненную какой-либо горячей жидкостью. После фильтрования капилляр охлаждают до



Рис. 164. Приготовление капилляра для перекристаллизации.

Рис. 165. Удаление жидкости капиллярной пипеткой.

окончания кристаллизации и отрезают короткую часть с веществом. Таким образом можно перекристаллизовать 2—5 *мг* вещества даже с применением активированного угля.

Если в фильтровании горячего раствора нет необходимости, то после запаивания капилляр охлаждают до кристаллизации вещества и затем центрифугируют. Потом капилляр разрезают и фильтр с веществом выталкивают стеклянной нитью или проволокой. Размеры этого прибора могут быть различными, в зависимости от количества вещества и растворителя.

Отделение жидкости от осадка после центрифугирования часто производится при помощи капиллярной пипетки. При этом пробирку, из которой удаляют жидкость, следует наклонить почти до горизонтального положения (рис. 165) или же применять слабое отсасывание.

Для фильтрования 0,1—0,5 *г* вещества при помощи центрифугирования заслуживает внимания простой прибор, изображенный на рис. 166. Он состоит из пробирки *1* диаметром 12 *мм*, в которую вставлена вытянутая с одной стороны трубка *2* такого же диаметра. Между отверстием пробирки и расширением вставленной в нее трубки помещают кольцо *4* из одного или нескольких слоев филь-

тровальной бумаги, служащее фильтром; пробирку с трубкой помещают в более широкую пробирку *3*. Прибор собирают, как показано на рисунке, причем в капилляр вводят 1—2 капли растворителя для вытеснения из него жидкости с частицами осадка, затем перевертывают и центрифугируют. Жидкость фильтруется через бумажное кольцо *4* и фильтрат собирается во внешней пробирке *3*. Для промывания осадка прибор (после удаления фильтрата) перевертывают в исходное положение, в центральную

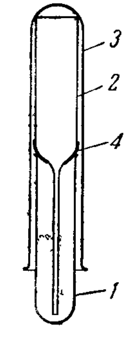


Рис 166 Прибор для фильтрования 0,1—0,5 *г* вещества путем центрифугирования

1—пробирка с веществом, *2*—оттянутая трубка, *3*—внешняя пробирка, *4*—кольцо из фильтровальной бумаги

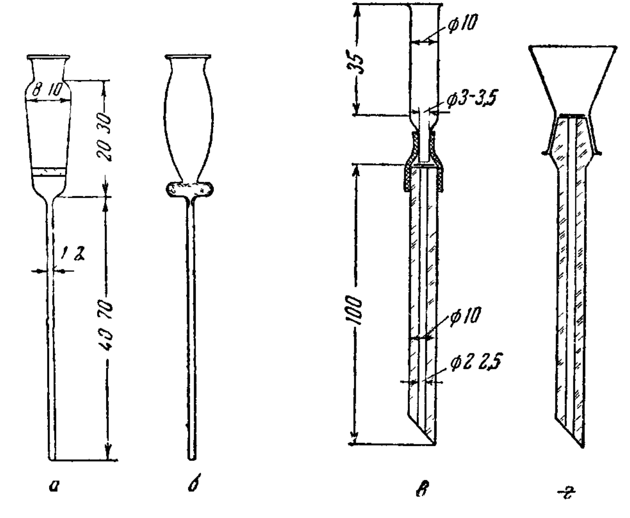


Рис 167 Микроворонки для отсасывания (размеры в *мм*)

а—воронка с пористым стеклянным фильтром, *б*—воронка с расширением для ваты или асбеста, *в*, *г*—составные воронки с бумажными фильтрами (размеры в *мм*).

трубку вводят промывную жидкость, центрифугируют, после чего перевертывают и снова центрифугируют.

При микрофильтровании с отсасыванием пользуются воронками различной конструкции. В одних (рис. 167, *а*) фильтром служит впаянная в воронку стеклянная пористая пластинка; в других (рис. 167, *б*) воронка в месте перехода в отводную трубку имеет расширение, куда вводят асбест или вату. Также рекомендуется применять составные микроворонки; в этом случае кружок фильтровальной бумаги помещают между двумя толстостенными стеклянными трубками, соединенными отрезком резиновой трубки (рис. 167, *в*), или же на гладкую поверхность капиллярной отводной трубки, к которой пришлифована воронка (рис. 167, *г*).

Чтобы перенести жидкость с осадком в микроворонку, удобно воспользоваться приемом, показанным на рис. 168. В верхнее отверстие микроворонки на пробке вставлена изогнутая капиллярная трубка диаметром 1—3 *мм*, другой конец которой опущен в пробирку с подлежащей фильтрованию смесью. Диаметр изогнутой трубки должен быть настолько мал, чтобы жидкость в ней поднималась достаточно быстро и осадок не успевал оседать на дно пробирки.

Таким же образом может быть осуществлено и промывание осадка.

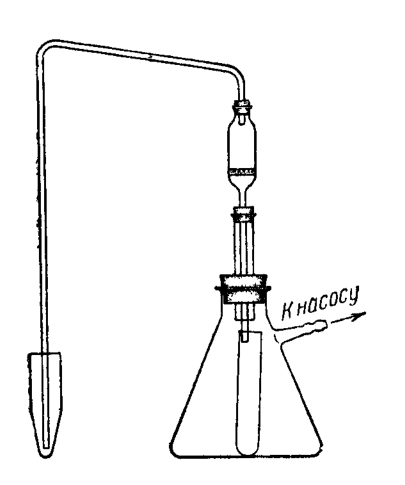


Рис. 168 Отсасывание с автоматическим перенесением жидкости в воронку

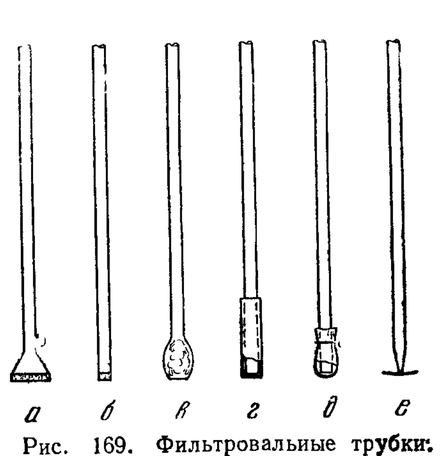


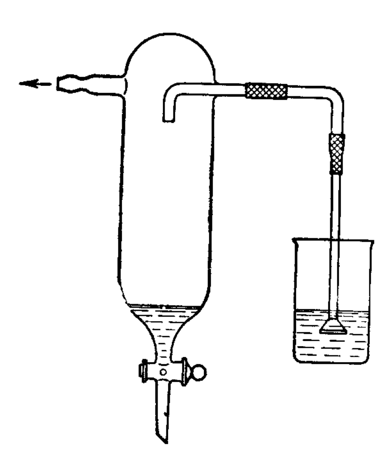
Рис. 169. **Фильтровальные трубки.**

а, *б*—со стеклянной пористой пластинкой, *в*—с пробкой из асбеста или из ваты, *г*—с бумажной гильзой, *д*—с привязанной фильтровальной бумагой, *е*—с оттянутым концом и присосанным кружком фильтровальной бумаги.

Во многих случаях для отделения жидкости от осадка пользуются приемом обратного фильтрования. Этот способ особенно удобен при микрофильтровании, так как он позволяет обойтись без перенесения осадка на фильтр. Фильтрование осуществляется при помощи так называемых фильтровальных трубок (рис. 169) с внутренним диаметром 1—1,5 *мм*, которые иногда неправильно называют фильтровальными палочками. Один конец трубки, на котором имеется то или иное фильтрующее приспособление, погружают в смесь и отсасывают прозрачную жидкость.

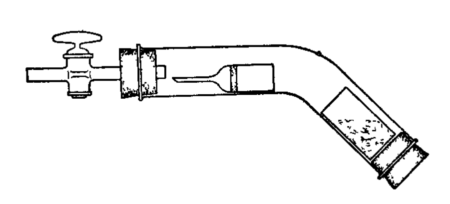
Если жидкой фазы относительно много, то можно воспользоваться прибором, изображенным на рис. 170, или же аналогичным приспособлением какой-либо другой конструкции.

Следует помнить, что отсасывание, производимое насосом, должно быть очень слабым и равномерным, для чего разрежение регулируют при помощи крана, соединяющего предохранительную склянку с атмосферой. При сильном разрежении в капиллярных трубках и в порах фильтра образуются пузырьки, затрудняющие процесс фильтрования.


Рис. 170. Фильтрование через фильтровальную трубку.

ВЫСУШИВАНИЕ И ВЫПАРИВАНИЕ

Различные приборы, предложенные для высушивания в качестве микроэксикаторов и вакуум-микроэксикаторов, могут быть изготовлены экспериментатором самостоятельно из трубок или широкогорлых склянок нужного размера. Так, например, простой вакуум-эксикатор легко можно сделать из широкой изогнутой трубки, в один конец которой помещают стаканчик с пятиокисью фосфора или другим высушивающим средством (рис. 171).


Рис. 171. Вакуум-микроэксикатор.

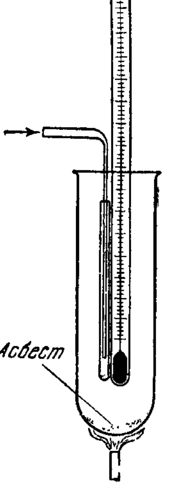


Рис. 172. Прибор для высушивания вещества в капилляре при нагревании.

Если вещество находится в открытом капилляре, то его высушивают, пропуская в капилляр сухой воздух при одновременном нагревании до желаемой температуры, как показано на рис. 172. Таким образом можно высушить 2—3 *мг* вещества, после чего в том же капилляре определить его температуру плавления.

Такой же прием удобен и для испарения растворителя как в микро-, так и в полумикромасштабе. На рис. 173 схематически показаны два прибора для выпаривания 1—3 *мл* жидкости при нагревании и пропускании над поверхностью струи сухого воздуха.

Для просасывания воздуха можно воспользоваться слабым разрежением от аспиратора или водоструйного насоса (рис. 173,*а*) или же подавать воздух под небольшим давлением (рис. 173, *б*).

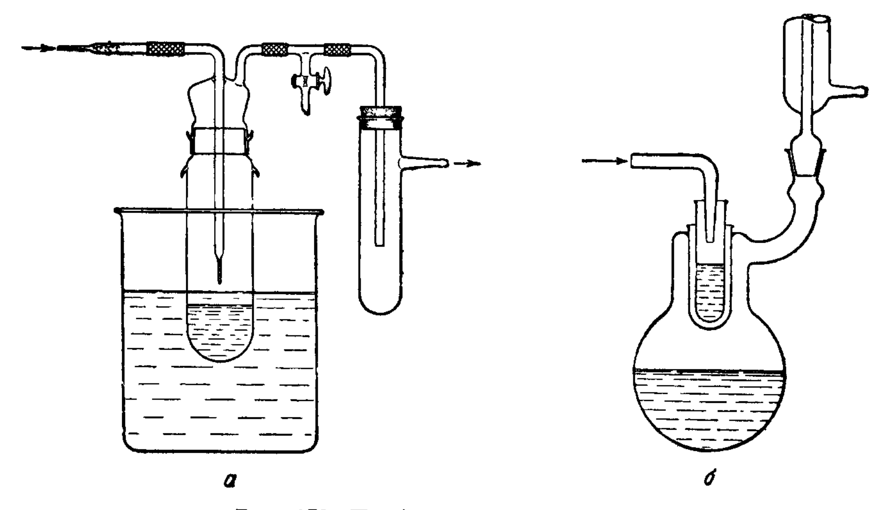


Рис. 173. Приборы для выпаривания:
а—с просасыванием воздуха при помощи насоса; *б*—с нагреванием при постоянной температуре в парах кипящей жидкости.

Воздух должен быть предварительно высушен, очищен и освобожден от пыли. Для нагревания при строго определенной температуре удобен прибор, состоящий из колбы, в горло которой впаяна гильза, обогреваемая парами кипящей жидкости (рис. 173, *б*). В гильзу могут быть помещены пробирка с жидкостью, открытый капилляр и т. п.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Один из наиболее распространенных способов определения температуры плавления—определение температуры плавления в капиллярах (см. гл. IX), собственно говоря, является микроспособом, так как для этой операции достаточно 1—3 *мг* вещества. Однако при работе с очень малыми количествами не всегда возможно израсходовать на определение температуры плавления все имеющееся вещество, особенно если учитывать, что многие вещества частично или полностью разлагаются при плавлении.

В этих случаях следует определять температуру плавления под микроскопом, для чего служат специальные столики с обогревом, укрепляемые на столике обыкновенного микроскопа (рис. 174).

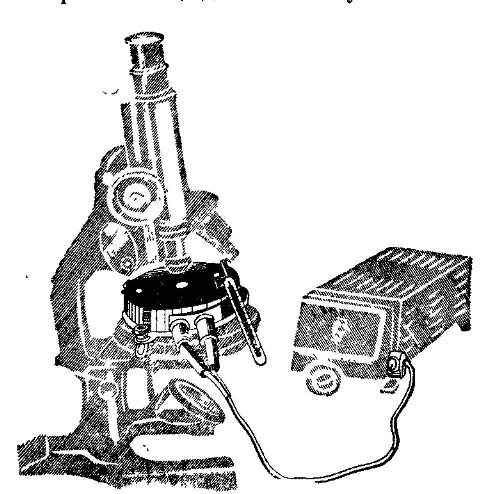


Рис. 174. Столик с обогревом для определения температуры плавления под микроскопом.

Столик с обогревом должен иметь хорошую термоизоляцию во избежание потерь тепла вследствие излучения, в особенности на том участке, где помещается вещество. В этом отношении наибольшее неудобство связано с наличием центрального сквозного отверстия в столике, необходимого для рассматривания кристаллов в проходящем свете; снизу это отверстие закрывают пластинкой слюды. Если кристаллы имеют достаточно резкие очертания в отраженном свете, то можно обойтись и без центрального отверстия. В этом случае применяют плоский медный или латунный диск с небольшим углублением в центре, куда помещают вещество и прикрывают его сверху покровным стеклом.

Термометр или термопару помещают в обогреваемом столике в специальном канале или гильзе так, чтобы шарик термометра находился в непосредственной близости к веществу. Тем не менее, ввиду возможных отклонений в показаниях термометра, прибор всегда должен быть предварительно выверен путем определения температуры плавления известных чистых веществ (стр. 194).

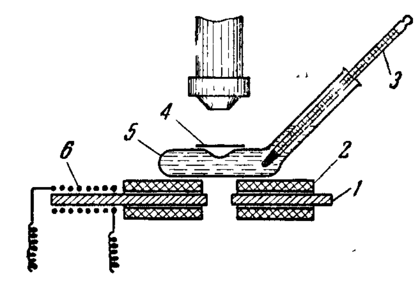


Рис. 175. Схема прибора с плсским стеклянным сосудом для определения температуры плавления под микроскопом:

1—медная пластинка; *2*—асбестовые пластинки; *3*—термометр; *4*—покровное стекло; *5*—плоский сосуд с жидкостью; *6*—электроспирали.

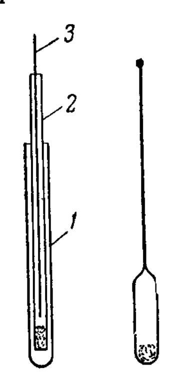
Удобный прибор для определения температуры плавления под микроскопом изображен на рис. 175. Обогреваемая электрическим током медная пластинка *1* с отверстием в центре находится между двумя асбестовыми пластинками *2*. На столике помещается плоский стеклянный сосуд *5*, наполненный парафиновым маслом, концентрированной серной кислотой или другой высококипящей бесцветной жидкостью. В центре верхней стенки сосуда имеется небольшое углубление, в которое вносят вещество и закрывают сверху покровным стеклом *4*. Для измерения температуры служит термометр *3*, находящийся в горле плоского сосуда. Применением такого прибора может быть в значительной степени предотвращено излучение тепла вниз через центральное отверстие.

При наблюдении вещества под микроскопом температуру плавления отмечают в тот момент, когда грани и углы кристаллов начинают расплываться. Если столик с обогревом достаточно хорошо выверен, то этот способ дает более точные результаты, чем определение температуры плавления в капилляре. Кроме того, применение микроскопа позволяет с большей точностью отмечать и другие изменения, которые могут происходить с исследуемым веществом при нагревании: возгонку, превращение кристаллических форм, характер разложения и т. п. Поэтому определение температуры плавления под микроскопом можно рекомендовать и для веществ, имеющихся в распоряжении экспериментатора в достаточном количестве.

Примером работы с малыми количествами и определения температуры плавления в капилляре может являться весьма важный в лабораторной практике способ определения молекулярного веса по Расту. Этот способ, основанный на высокой растворяющей способности и большой криоскопической постоянной камфоры (стр. 184), позволяет определить молекулярный вес вещества, взятого в количестве менее 1 *мг*.

Тонкостенную капиллярную трубку длиной около 40 *мм* с внутренним диаметром 2—3 *мм* осторожно запаивают с одной стороны так, чтобы на дне капилляра не образовалось толстой капли стекла. Капилляр взвешивают на микровесах и вводят в него вещество при помощи открытой с обеих сторон более узкой капиллярной трубки и стеклянной нити. Для этого в один из открытых концов узкой капиллярной трубки набирают 0,2—1 *мг* вещества, тщательно обтирают ее снаружи, вводят в широкий капилляр и выталкивают вещество стеклянной нитью, как показано на рис. 176, *а*. Капиллярную трубку со стеклянной нитью вынимают и тщательно стряхивают на дно широкого капилляра все частички вещества, приставшие к его стенкам. После взвешивания таким же образом вносят примерно 10-кратное количество чистой камфоры, стараясь не коснуться капиллярной трубкой вещества, находящегося на дне капилляра. Снова взвешивают и заплавляют капилляр на пламени микрогорелки на расстоянии около 15 *мм* от дна, причем сплавленный конец вытягивают в тонкую нить длиной 40—50 *мм* (рис. 176, *б*).

Для сплавления вещества с камфорой заплавленный капилляр погружают в серную кислоту или парафиновое масло, нагретое до 180°, все время вращая нить между пальцами до полного расплавления. После охлаждения определяют температуру плавления сплава обычным образом, причем скорость нагревания не должна превышать 1° в минуту. Вблизи температуры плавления масса становится полупрозрачной, приобретая вид тающего льда или мутной жидкости, в которой через лупу можно рассмотреть тонкий кристаллический скелет; при дальнейшем нагревании этот скелет постепенно исчезает, причем момент расплавления последних кристаллов отмечают как температуру плавления смеси. Температуру плавления применявшейся в опыте камфоры определяют точно таким же образом.



а *б*

Рис. 176. Капилляр для определения молекулярного веса по Расту:

а — наполнение капилляра: *1* — широкий капилляр; *2* — узкая капиллярная трубка; *3* — стеклянная нить; *б* — запаянный капилляр.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Извлечение из твердых веществ в капилляре осуществляется в общем так же, как и перекристаллизация. В капилляр помещают твердое вещество и растворитель, капилляр запаивают и нагревают. Время от времени нагревание прерывают и капилляр центрифугируют, помещая его то одним, то другим концом вниз, чтобы перемешать содержимое.

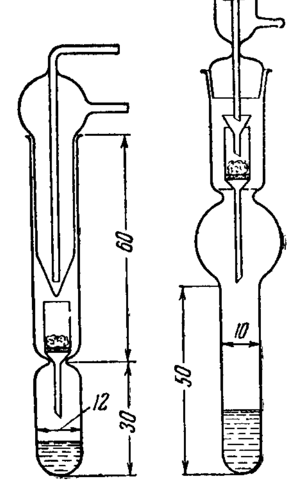


Рис. 177. Приборы для извлечения из малых количеств твердых веществ (размеры в *мм*). В приборе, изображенном на правом рисунке, микроворонка поддерживается перфорированной стеклянной пластинкой.

Точно так же поступают при извлечении в капилляре вещества из жидкой фазы. По открывании капилляра слои разделяют при помощи капиллярной пипетки. Для извлечения из несколько большего количества жидкости без нагревания можно применять делительную микроворонку без крана (см. рис. 161, стр. 259) причем перемешивание осуществляют путем периодического всасывания воздуха через отводной капилляр.

На рис. 177 изображены несложные приборы для извлечения из твердых веществ, позволяющие работать с 1—2 *мл* растворителя. Действие этих приборов не нуждается в пояснениях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Температуру кипения очень малого количества жидкости от 0,1 до 2,0 $мм^3$ можно определять в оттянутом капилляре по способу Эмиха. Для определения служит тонкостенная капиллярная трубка длиной 80—100 *мм* и диаметром 0,4—1,0 *мм*, в зависимости от вязкости исследуемой жидкости. Один конец трубки вытянут в капилляр диаметром 0,05—0,1 *мм* и длиной 10 *мм*. Оттянутым концом касаются жидкости, которая благодаря капиллярным силам поднимается по каналу и заполняет обычно и конусообразную часть широкого капилляра. Тонкий конец капилляра запаивают в пламени микрогорелки так, чтобы под жидкостью остался пузырек воздуха. Пузырек должен иметь как можно меньший объём, и высота его в капилляре не должна превышать 1—1,5 *мм*.

Приготовленный таким образом капилляр прикрепляют к термометру и погружают в баню на глубину 40—50 *мм*. При медленном нагревании капля, находящаяся в капилляре, поднимается и достигает уровня жидкости в бане в тот момент, когда термометр показывает температуру кипения вещества.

Рис. 178. Прибор для определения температуры кипения по Сиволобову:

1 — широкий капилляр; *2* — тонкий капилляр, переплавленный вблизи нижнего открытого конца; *3* — термометр; *4* — переплавленная часть капилляра.

Способ этот пригоден только для чистых веществ, так как при этом определяется лишь температура начала кипения жидкости. Если жидкость является чистым веществом и кипит без разложения, то капля поднимается в капилляре довольно быстро в интервале не более 1—2°. В противном случае этот промежуток может быть значительно больше. При определении температуры кипения легкоподвижных жидкостей нередко одновременно с поднятием капли наблюдается образование равномерной цепочки пузырьков.

Точные результаты также дает способ Сиволобова, для которого требуется несколько большее количество вещества. На дно широкого тонкостенного капилляра диаметром 1,5—2 *мм* помещают каплю исследуемой жидкости и затем в эту жидкость погружают другой, очень тонкий, капилляр, переплавленный вблизи нижнего открытого конца (рис. 178). Капилляр прикрепляют к термометру и нагревают в любом приборе для определения температуры плавления. Вначале из внутреннего капилляра выделяются редкие пузырьки воздуха; когда же будет достигнута температура кипения вещества, образуется равномерная цепочка пузырьков, поднимающихся непрерывной струей.

Этот же прием может быть использован и для определения температуры кипения в вакууме. Для этого широкий капилляр со-

единяют с вакуум-системой и перед нагреванием выжидают, пока не прекратится вызванное разрежением быстрое выделение пузырьков из тонкого капилляра. В случае вязких жидкостей этот способ может оказаться неудобным.

Рис. 179. Прибор для микроопределения температуры кипения в вакууме.

Другой способ микроопределения температуры кипения в вакууме заключается в следующем. Конец стеклянной трубки диаметром 4—5 *мм* вытягивают в капилляр длиной 50 *мм* и диаметром 1 *мм*; конец капилляра запаивают. В трубку вносят 2—5 *мг* вещества, центрифугируют, чтобы сбросить вещество на дно капилляра, и эвакуируют до желаемого остаточного давления. Капиллярную часть трубки погружают в баню на 25—30 *мм* вместе с термометром, шарик которого должен находиться как раз под поверхностью жидкости бани. При медленном и осторожном нагревании часть вещества испаряется и конденсируется на более холодной части трубки над уровнем бани, пока в верхней части капилляра не образуется 1 капля жидкости (рис. 179). (Если образовались 2 капли или больше, то опыт следует прервать, вещество центрифугированием сбросить на дно капилляра и вести определение сначала.) При медленном охлаждении бани капля начинает опускаться, достигая уровня жидкости в бане в тот момент, когда термометр показывает температуру кипения вещества в данных условиях.

ПЕРЕГОНКА

Перегонку и даже дробную перегонку 0,05—0,2 *мл* (1—3 капли) жидкости с успехом осуществляют в специальных трубках, нередко называемых трубками Эмиха. Трубки для микроперегонки (рис. 180) имеют вид коротких пробирок длиной 50—60 *мм* и диаметром 4—6 *мм*. В середине трубки имеется одно или два небольших сужения, а к запаянному концу припаяна короткая палочка. На дно трубки помещают немного чистого прокаленного асбеста и 1—3 капли жидкости. Трубку центрифугируют, чтобы вся жидкость попала на дно и впиталась асбестом.

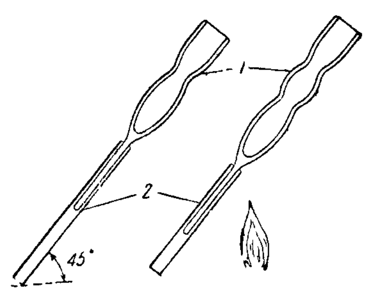


Рис. 180. Трубки для микроперегонки: 1—стеклянные трубки; 2—металлические поддерживающие трубки.

Трубку нагревают в бане, в металлическом блоке или же над

пламенем микрогорелки (на высоте не менее 5 *см*), под углом 45° при постоянном вращении. В последнем случае удобно держать трубку, вставив палочку, припаянную ко дну, в узкую металлическую трубку, как показано на рисунке. Холодильником служит смоченная водой полоска фильтровальной бумаги, обернутая вокруг трубки над сужением.

При нагревании жидкость начинает испаряться, причем пары, конденсируясь на стенках, образуют кольцо дестиллата, которое медленно поднимается вверх по трубке. Когда кольцо пройдет через сужение, нагревание прекращают, кладут трубку горизонтально и по возможности полно отбирают дестиллат капиллярной пипеткой или капилляром для определения температуры кипения (стр. 269). Остаток жидкости сбрасывают на дно трубки центрифугированием и повторяют перегонку до прекращения испарения жидкости.

Таким образом можно получить несколько фракций даже из 0,02 *мл* жидкости и определить температуру кипения каждой фракции. Если необходимо, то можно повторить дробную перегонку, сбрасывая поочередно на дно трубки полученные фракции.

Для перегонки 0,2—0,5 *мл* жидкости можно применять простой прибор, изображенный на рис. 181 и состоящий из изогнутой трубки с двумя расширениями; одно из этих расширений служит перегонным сосудом, а другое—приемником.

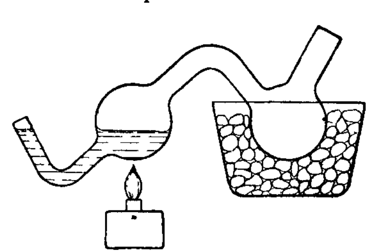


Рис. 181. Прибор для перегонки 0,2—0,5 *мл* жидкости.

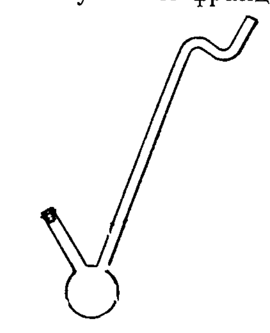


Рис. 182. Прибор для дробной перегонки 3—8 *мл* жидкости.

На рис. 182 изображен прибор, при помощи которого от сравнительно большого количества жидкости (3—8 *мл*) можно отогнать несколько небольших фракций. Прибор состоит из колбочки емкостью около 12 *мл* с короткой трубкой для внесения вещества и длинной узкой отводной трубкой, заканчивающейся изгибом. Изогнутая часть отводной трубки служит приемником, который охлаждают кусочком мокрой фильтровальной бумаги или ваты. При микроперегонке длинная и узкая отводная трубка действует как хороший дефлегматор. Для равномерного кипения в колбочку вносят стеклянную вату или, если возможно, неболь-

шое количество цинковой пыли. Полученные фракции можно подвергнуть повторной дробной перегонке в описанной выше трубке Эмиха.

Оригинальный прибор, изображенный на рис. 183, может быть использован для дробной микроперегонки в вакууме. Жидкость, конденсирующая на заостренном пальцеобразном холодильнике, стекает по каплям в чашечку, соединенную с капиллярной трубкой, по которой, в результате слабого подсоса воздуха в перегонный сосуд, передавливается в приемник. Попадая в приемник, дестиллат по согнутой палочке направляют по желанию в одну из подставленных пробирок. Для свободного вращения палочку помещают в смазанную вазелином вакуумную трубку.

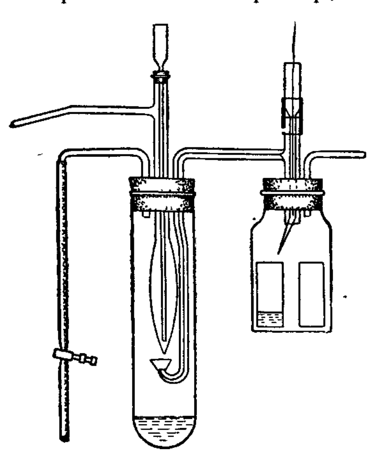


Рис. 183. Прибор для микроперегонки в вакууме.

Перегонка в вакууме 2—10 *мл* жидкости может быть выполнена в обыкновенных лабораторных приборах соответствующего размера. Некоторые видоизменения перегонных сосудов, служащих для этой цели, показаны на рис. 184.

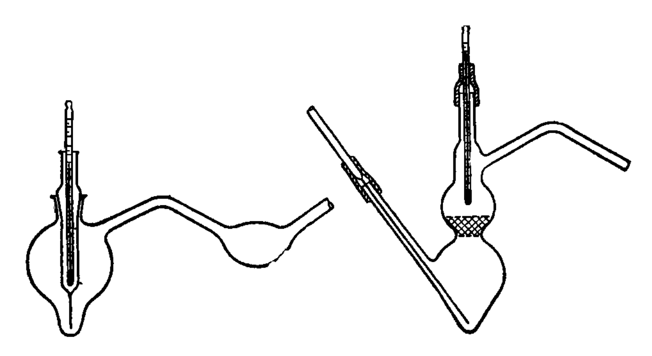


Рис. 184. Приборы для перегонки в вакууме 2—10 *мл* жидкости.

Микроперегонку с водяным паром удобно проводить в одном из описанных ранее приборов для определения температуры кипения (см. стр. 210, рис. 139). Можно также применять прибор, изображенный на рис. 185. Этот прибор состоит из широкогорлой колбы, служащей резервуаром для воды; в колбу впаяна пробирка, куда помещают вещество, подлежащее перегонке. В пробирку

сбоку впаяна доходящая почти до дна узкая трубка, по которой проходит пар, образующийся при кипении воды. Прибор снабжен насадкой с каплеуловителем.

В качестве приемника при микроперегонке с паром можно применять пробирку с припаянной к ее дну

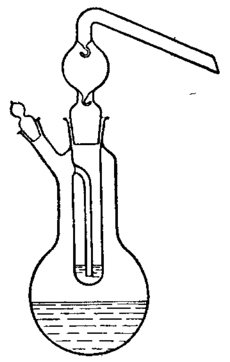


Рис. 185. Прибор для микроперегоики с водяиым паром.

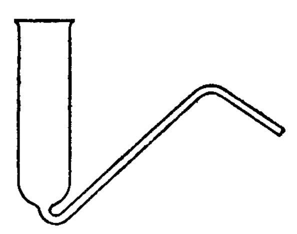


Рис. 186. Приемник для микроперегоики с паром.

узкой изогнутой трубкой (рис. 186). Такой приемник, одновременно являющийся и сепаратором, позволяет отделять от воды как более легкую, так и более тяжелую жидкость без применения делительной воронки.

ВОЗГОНКА

Несколько миллиграммов вещества можно подвергнуть возгонке в капилляре диаметром 1,5—2 *мм*. В капилляр вносят вещество, центрифугированием сбрасывают его на дно и осторожно нагревают. Эту операцию удобнее всего производить, помещая нижнюю часть капилляра в горизонтальный канал металлического блока и охлаждая верхнюю часть полоской мокрой фильтровальной бумаги. Аналогичным образом можно возогнать 10—20 *мг* вещества, для чего применяют запаянные с одной стороны трубки диаметром 4—5 *мм*.

Прибор, позволяющий осуществлять также возгонку в вакууме, изображен на рис. 187. Он представляет собой широкую пробирку диаметром 25 *мм*, снабженную пришлифованной крышкой с краном и имеющую на дне пальцеобразный отросток длиной 10 *мм* и диаметром 3—4 *мм*. В отросток помещают подвергаемое возгонке сухое вещество или же его раствор в летучем

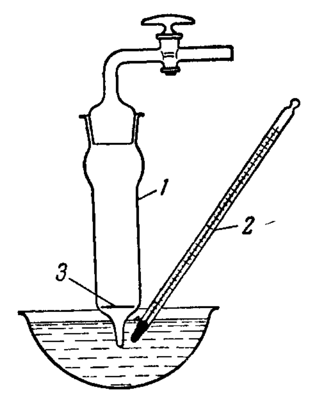


Рис. 187. Прибор для микровозгонки в вакууме: *1*—широкая пробирка с пальцеобразным отростком и пришлифованной крышкой; *2*—термометр; *3*—покровное стекло.

растворителе; в последнем случае растворитель затем испаряют, а остаток высушивают. На дно широкой пробирки помещают покровное стекло и нагревают прибор. Таким образом можно возогнать 0,5 *мг* вещества.

Для возгонки малого количества вещества из относительно большого объема рекомендуется применять трубку с оттянутым капилляром (рис. 188). В место перехода трубки в капилляр помещают пробку из чистого прокаленного асбеста, в трубку вносят вещество и запаивают ее на месте сужения.

При нагревании трубки вещество возгоняется в капилляр, который затем отрезают и. запаивают.

В этом же капилляре можно производить и дальнейшие необходимые операции, например перекристаллизацию, определение температуры плавления и т. п.

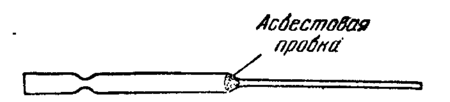


Рис. 188. Трубка для возгонки малого количества вещества из большого объема.

Рис. 189. Прибор для микровозгонки при пропускании воздуха.

Микровозгонка при пропускании воздуха или инертного газа может проводиться в приборе, изображенном на рис. 189.

Прибор состоит из стеклянной трубки длиной 140 *мм* и диаметром 12 *мм*, в которую впаяна стеклянная пористая пластинка. На пластинку помещают 5—30 *мг* вещества и затем слой прокаленного асбеста.

Сверху в трубку поступает ток воздуха или инертного газа. Струя газа должна быть не слишком сильной, чтобы не сдуть слой асбеста и вещество, но в то же время и не настолько слабой, чтобы допустить диффузию паров вещества в обратную сторону.

Снизу в трубку вставлен пальцеобразный холодильник, на поверхности которого оседает возгон. Для нагревания прибора служит металлический блок.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

И. М. Коренман, Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949, стр. 46—86.

Л. М. Кульберг, Г. С. Альтерзон, Р. П. Вельтман, Капельный анализ, Госхимиздат, 1951, стр. 30—70.

Ф. Эмих, Микрохимический анализ, ГХТИ, 1932, стр. 33—60, 74—97, 117—124.

Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 18, 41, 53, 73, 107, 133, 154, 192.

Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, ГНТИ Укр., 1935, стр. 66, 74.

Кофлер, Усп. хим., 8, 748 (1939).

F. Schneider, Qualitative organic microanalysis, 1946, стр. 1—128.

ПЕРЕЧЕНЬ ТАБЛИЦ

Растворение

Высушивание

Кристаллизация

Фильтрование

Извлечение

Перегонка

Возгонка

Определение температуры плавления

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ